

Mastergradsoppgave i
Materialer, energi og
nanoteknologi

Eirik Mydske Thoresen

**Organisk-uorganiske
hybridfilmer basert på
innskuddsmetaller
fremstilt med
atomlagsdeponering
(ALD)**

Vekst og egenskaper

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2014



© Eirik Mydske Thoresen – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet, Universitetet i Oslo

2014

Organisk-uorganiske hybridfilmer basert på innskuddsmetaller fremstilt med atomlagsdeponering (ALD) – *Vekst og egenskaper*

Eirik Mydske Thoresen

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Denne masteroppgaven beskriver vekst av organisk-uorganiske hybridmaterialer i form av tynne filmer ved bruk av atomlagsdeponering (ALD). Dette er et forskningsområde som er i stadig utvikling og de potensielle egenskapene til slike tynne hybridfilmer er mange som følge av de utallige kombinasjonsmulighetene for organiske og uorganiske komponenter. De uorganiske forløperne som ble benyttet i dette arbeidet var $\text{Co}(\text{thd})_2$ og $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og de organiske var tereftalsyre (1,4-bdc) og hydrokinon (Hq). I tillegg ble vann benyttet i noen eksperimenter for sammenligning med de organiske molekylene.

Selvbegrendende vekst ble påvist ved bruk av kvartskrystall mikrovækt (QCM) for alle materialsystemene utenom $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet, hvor masseendringen per deponeringssyklus ikke oppnådde metning for lengre pulsetider med $\text{Co}(\text{thd})_2$.

De deponerte hybridfilmene ble også karakterisert med en rekke metoder. Vekstraten til filmene, bestemt med spektroskopisk ellipsometri og røntgenreflektometri (XRR), ble vist å avta for høyere deponeringstemperaturer. Materialsystemene med 1,4-bdc som organisk forløper ble grundigst undersøkt og ble deponert i temperaturintervallet 225 – 350 °C. De resulterende vekstratene befant seg i intervallene 0,94 – 0,07 og 0,90 – 0,50 Å/syklus for henholdsvis filmene deponert med $\text{Co}(\text{thd})_2$ og $\text{Mn}(\text{thd})_3$.

Filmene ble undersøkt med røntgendiffraksjon (XRD) med θ -2 θ -geometri og alle var amorfe, med unntak av noen få refleksjoner fra $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc- og $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-filmene. Den sistnevnte reagerte imidlertid med luft og ble amorf kort tid etter uttak av reaktoren. Topografien til filmene ble undersøkt med atomkraftsmikroskopi (AFM), som viste at mesteparten av filmene hadde meget små rms-ruheter (under 1 nm). Det samme viste XRR. Brytningsindeksen, som ble målt med ellipsometri, lå hovedsaklig mellom 1,60 og 1,75 for alle filmene. Tilstedeværelsen av metallsenterne og de organiske linkerne ble påvist med henholdsvis røntgenfluorescens (XRF) og FTIR-spektroskopi. Absorbansen ble også undersøkt med UV-Vis-spektroskopi. Det ble utført strøm-spenning-målinger gjennom noen av filmene og det ble observert en eksponensiell I-V-avhengighet. Ferroelektriske målinger gav verdier for dielektrisitetskonstanten på 5,289 og 1,408 for henholdsvis $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc- og $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet.

Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven ble utført ved forskningsgruppen NAFUMA på Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo mellom august 2012 og juni 2014.

Jeg vil takke min hovedveileder, Ola Nilsen, for motivasjon og gode diskusjoner i løpet av hele perioden. Min medveileder, Karina B. Klepper, fortjener også en takk for faglige innspill og hjelp med reaktoren. Takk til Per Anders Hansen for givende samtaler om optiske egenskaper og til alle andre som har tatt seg tid til å lære meg hvordan både praktiske og teoretiske ting fungerer.

Jeg har satt pris på det gode miljøet på NAFUMA og blandt menneskene på inGAP. Takk til mine kontorkamerater John André og Fredrik for distraksjoner som har økt hyggen på lange dager.

Studietiden har vært en god tid fylt med diverse aktiviteter i tillegg til det faglige. Kor, band og den nesten-ukentlige fredagstreningen har vært viktige deler av tilværelsen på Blindern. Arrangementer i regi av MENAgeriet, som hytteturer, vil også bli husket.

Denne femårige utdanningen hadde ikke gått uten all støtte og interesse jeg har fått av mine foreldre, Halvor, Bessi og Bestefar.

Til slutt vil jeg takke min kjære Lise for at hun alltid er der for meg. Du inspirerer meg hver dag.

Eirik Mydske Thoresen

Blindern, juni 2014

Forkortelser

Forkortelse	Engelsk navn	Norsk navn
AFM	Atomic Force Microscopy	Atomkraftsmikroskopi
ALD	Atomic Layer Deposition	Atomlagsdeponering
FTIR	Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy	Fouriertransformert infrarød spektroskopi
MOF	Metal-organic Framework	Metallorganiske nettverkstrukturer
MSE	Mean Square Error	Gjennomsnittlig kvadratfeil
QCM	Quartz Crystal Microbalance	Kvartskrystall mikrovekt
UV-Vis	UV-Visible	UV-synlig
XRD	X-ray Diffraction	Røntgendiffraksjon
XRF	X-ray Fluorescence	Røntgenfluorescens
XRR	X-ray Reflectometry	Røntgenreflektometri
1,4-bdc	Terephthalic acid	Tereftalsyre
Hq	Hydroquinone	Hydrokinon

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	I
Forord	III
Forkortelser	V
1 Innledning	1
1.1 Historie og bakgrunn	1
1.1.1 Tynne filmer.....	1
1.1.2 Atomlagsdeponering	2
1.1.3 Hybridmaterialer	3
1.1.4 Atomlagsdeponering av hybridmaterialer.....	4
1.2 Tidligere arbeid	5
1.3 Definisjon av oppgaven og forløpere	10
2 Metoder og teori	12
2.1 Atomlagsdeponering (ALD)	12
2.2 Kvartskrystall mikrovækt (QCM)	16
2.3 Spektroskopisk ellipsometri	18
2.3.1 Grunnleggende fysikk.....	18
2.3.2 Tilpasningsmodeller.....	20
2.4 Røntgenreflektometri (XRR).....	22
2.5 Atomkraftmikroskopi (AFM).....	23
2.6 Røntgendiffraksjon (XRD).....	26
2.7 Røntgenfluorescens (XRF).....	27
2.8 UV-Vis-spektroskopi	27
2.9 FTIR-spektroskopi	28
2.10 Elektriske målinger	29
2.11 Magnetisme	34
3 Eksperimentelt	36
3.1 Atomlagsdeponering (ALD)	36
3.2 Kvartskrystall mikrovækt (QCM)	37

3.3	Spektroskopisk ellipsometri	37
3.4	Røntgenkarakterisering	38
3.5	Atomkraftmikroskopi (AFM).....	38
3.6	UV-Vis-spektroskopi	39
3.7	FTIR-spektroskopi	39
3.8	Elektriske målinger	40
3.9	Magnetisk måling	41
4	Resultater	42
4.1	Kobolt-systemene	42
4.1.1	Co(thd) ₂ -1,4-bdc-systemet.....	42
4.1.2	Co(thd) ₂ -Hq-systemet	60
4.1.3	Co(thd) ₂ -H ₂ O-systemet	71
4.2	Mangan-systemene	73
4.2.1	Mn(thd) ₃ -1,4-bdc-systemet.....	73
4.2.2	Mn(thd) ₃ -Hq-systemet	88
4.2.3	Mn(thd) ₃ -H ₂ O-systemet	96
5	Diskusjon	99
5.1	Vekst.....	99
5.2	Struktur.....	111
5.3	Optiske egenskaper	115
5.4	Elektriske og magnetiske egenskaper	120
6	Konklusjon.....	124
7	Videre arbeid.....	126
	Litteraturliste.....	127
8	Appendiks	132

1 Innledning

Denne oppgaven har som formål å vise vekst og egenskaper til tynne filmer av organisk-uorganiske hybridmaterialer basert på innskuddsmetaller fremstilt med atomlagsdeponering (atomic layer deposition, ALD). Slike materialer vil kunne ha interessante egenskaper som for eksempel elektronisk ledningsevne, magnetisk ordning og luminescerende effekter.

Før resultatene av arbeidet blir presentert kan det være en fordel å få en bredere forståelse av temaet for oppgaven. I dette kapittelet gis det en kort oversikt over historien til tynne filmer og hybridmaterialer samt tidligere arbeid utført innenfor ALD som er relevant for denne oppgaven. Til slutt vil oppgaven bli nærmere definert og forløperne som ble benyttet vil bli presentert.

1.1 Historie og bakgrunn

1.1.1 Tynne filmer

En tynn film kan defineres som et tynt lag mellom 1 og 1000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) som ligger på et underlag, kalt substrat. Slike tynne filmer kan benyttes innen forskjellige bruksområder som for eksempel mekanisk eller kjemisk beskyttelse, elektrisk ledning eller isolering og optiske effekter.

Bruken av tynne filmer går tilbake til oldtidens Egypt og uthamring av gull for forgylling av gjenstander [1]. Gullflak som kan dateres til det 18. dynastiet (1567-1320 f.Kr.) er kun 300 nm tykke. En annen historisk viktig bruk av tynne filmer var i produksjon av speil. I løpet av 1500-tallet ble Venezia kjent for speil av høy kvalitet som ble laget ved å belegge baksiden av glassplater med et amalgam av kvikksølv og tinn [2]. På 1600-tallet rapporterte Robert Boyle og Robert Hooke, uavhengig av hverandre, om interferens fra tynne filmer (dette er samme effekt som kan observeres når oljesøl i vann viser flere farger). Teorien rundt disse oppdagelsene ble ikke forklart før i 1801, av Thomas Young [3].

I moderne tid har det blitt utviklet flere metoder for produksjon av tynne filmer. Noen eksempler er PVD (physical vapor deposition), hvor et materiale blir omgjort til gassfase før det kondenserer på et substrat, CVD (chemical vapor deposition), hvor en eller flere typer gassreaktanter kjemisk reagerer på en overflate (ALD er en undergruppe av CVD), spinnbelegging, hvor en løsning blir belagt på et substrat under rotasjon mens tykkelsen avtar og løsemiddelet fordampes, og elektrokjemiske metoder, hvor substratet danner en elektrode i en krets hvor ioner i løsning deponeres som følge av det elektriske feltet [4]. En viktig faktor i utviklingen av gassfaseteknikker, som PVD og CVD, har vært å oppnå tilstrekkelig vakuum slik at materialet som skulle deponeres kunne fordampe uten å bli oksidert. Gjennombruddet skjedde på slutten av 1920-tallet med introduksjonen av oljediffusjonspumper [5, 6].

1.1.2 Atomlagsdeponering

ALD, som ble benyttet i dette arbeidet, går kort fortalt ut på å pulse reaktive forløpere i gassfase over et substrat slik at et monolag av forløperne blir avsatt ved reaksjon med overflaten. Fysisk adsorbert forløper og biprodukter blir så fjernet fra reaksjonskammeret med en inert gass før neste forløper pulses over substratet og reagerer med det første laget. Slik kan man bygge opp en film lag for lag. Denne teknikken har mange fordeler over andre teknikker, som for eksempel meget god kontroll over tykkelsen, oppnåelse av helt jevne filmer og utallige muligheter for kombinasjoner av forskjellige typer forløpere.

Metoden er kjent for å ha blitt utviklet under navnet atomic layer epitaxi (ALE) av Suntola og medarbeidere i Finland tidlig på 1970-tallet [7, 8]. Tidspunktet for de første forsøkene med denne teknikken er derimot diskutabelt siden det allerede på 1960-tallet i Sovjetunionen ble gitt ut publikasjoner om ALD av gruppen til Professor Aleskovskii (det er derimot kun russiske oppsummeringsartikler som beskriver disse eksperimentene). Disse to gruppene visste ikke om hverandres arbeid før sent på 1980-tallet.

Ordet «epitaxi» refererte også til vekst av enkrystallinsk materiale på et enkrystallinsk substrat med et veldefinert strukturelt forhold mellom de to. Det oppsto dermed noe forvirring når betegnelsen ALE ble brukt for vekst av polykrystallinske eller amorfe

filmer. Teknikken har derfor fått flere andre navn som: atomic layer growth (ALG), atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), molecular layer deposition (MLD) og molecular layer epitaxi (MLE). De to sistnevnte framhever bruken av molekulære forløpere. ALD har blitt det vanligste navnet å bruke, og dekker også de andre betegnelse.

Motivasjonen for å utvikle ALD-teknikken var produksjon av tynnfilm-elektroluminescerende (TFEL) displayer. Fordelene med teknikken var at den kunne deponere materialer med høy dielektrisk styrke, liten poretetthet og filmene ble uniforme over hele substratene. Siden starten av 1980-tallet har ALD blitt brukt i produksjon av TFEL-displayer. Etter hvert ble en av de største forskningsområdene produksjon av filmer av III-V-halvledere (som GaAs), men dette ble ingen kommersiell suksess. Samtidig ble det forsket på ikke-epitaksielle applikasjoner som solceller, mikroelektronikk, optiske og beskyttende filmer, samt gassensorer. Siden midten av 1990-tallet har interessen for ALD økt innenfor silisiumbasert mikroelektronikk. Man kan dele inn materialtyper deponert med ALD inn i fire grupper; uorganiske, organiske, metaller, og organisk-uorganiske hybrider. Den mest utforskede typen er uorganiske materialer, særlig oksider.

1.1.3 Hybridmaterialer

Hybridmaterialer (eller organisk-uorganisk hybridmaterialer) har strukturer som inneholder både organiske og uorganiske bestanddeler. I denne oppgaven er også kriteriet for bruken av ordet at de to typene bestanddeler har reagert med hverandre på et molekylært nivå, dvs. at materialet er homogent. Slike materialer går også under navnet koordinasjonspolymerer (CPs). Samspillet mellom organiske og uorganiske bestanddeler kan gi interessante egenskaper som for eksempel luminescens kombinert med magnetisk ordning.

Bruken av hybridmaterialer er imidlertid ikke en ny oppfinnelse. Allerede for 1300 år siden brukte Mayaindianerne en maling som bestod av leire og det organiske fargestoffet

indigo [9]. De organiske molekylerne ble inkorporert i den uorganiske leiren og ble dermed beskyttet mot nedbrytning, og malingen har blitt bevart til i dag.

Hybridmaterialer ble ikke vitenskapelig interessante før introduksjonen av sol-gel-prosessen på 1930-tallet [10]. Denne teknikken baserer seg på at reaktantene befinner seg i en løsning som gjøres om til en gel. En av fordelene var at man kunne benytte teknikken under relativt milde temperaturer. I starten ble det laget silisiumbaserte hybridmaterialer, blandt annet på grunn av den stabile Si-C-bindingen under dannelsen av et silica-nettverk som gjorde mulig produksjon av organisk-modifiserte uorganiske nettverk i ett steg.

Senere har det blitt produsert flere typer hybridmaterialer, og en stor klasse av disse er metallorganiske nettverksstrukturer (metal-organic frameworks, MOFs). Disse er krystallinske og porøse materialer, bestående av et 3-dimensjonalt nettverk av metallsentre (ioner eller klustere) og organiske linkere. Mulige bruksområder for disse materialene inkluderer gasslagring og -separasjon, heterogen katalyse, membraner, sensorer, magnetiske og luminescerende materialer og levering av legemidler [11]. Slike materialer syntetiseres hovedsakelig ved bruk av solvotermiske metoder.

1.1.4 Atomlagsdeponering av hybridmaterialer

Deponering av tynne filmer av hybridmaterialer er et relativt nytt område. ALD er en teknikk som kan bli svært brukbar innen dette feltet på grunn av den gode vekstkontrollen og de utallige mulighetene for kombinasjoner av organiske og uorganiske forløpere. Det er viktig at de organiske forløperne har minst to reaktive grupper for at det skal kunne dannes et kontinuerlig nettverk. Et mål er å oppnå de samme strukturene og egenskapene med ALD som er blitt observert for MOF-materialer siden syntese av slike materialer som tynne filmer kan føre til mange nye applikasjoner, for eksempel innen mikroelektronikk, sensorer, solceller, brenselceller, batterier og luminescerende displayer [12-14].

Det første publiserte arbeidet med deponering av hybridmaterialer med ALD kom i 2006 og beskrev reaksjonene mellom TMA (trimetylaluminium) og henholdsvis hydrokinon (1,4-benzendiol) og fluoroglucinol (1,3,5-benzentriol) [15, 16]. Siden det har det blitt

forsket på ALD av flere typer hybridmaterialer, hovedsakelig ved bruk av metallforløperne TMA, DEZ (dietylsink) og TiCl_4 og organiske molekyler som karboksylsyrer, alkoholer, aminer og tioler [15-21]. Disse filmene har vist seg å være hovedsakelig amorfe og å ha høyere vekstrater enn det som er vanlig for uorganiske materialer deponert med ALD. Hybridmaterialer som blir deponert med alkoholer danner metallalkoksider og blir kalt *metalcones*, på bakgrunn av navnet silicone, som er silisiumanalogen [22]. Eksempler er alucones, zincones og titanicones for henholdsvis materialene med Al, Zn og Ti.

1.2 Tidligere arbeid

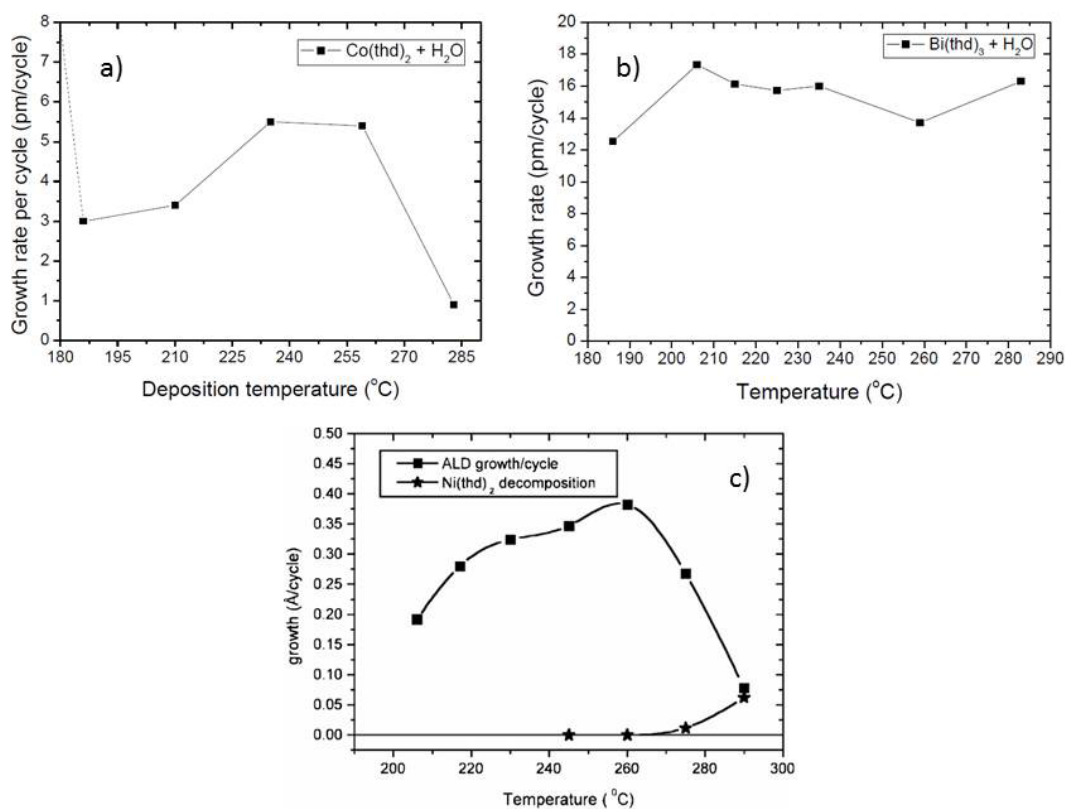
I et vitenskapelig studie er det viktig å se på hva som har blitt gjort tidligere innenfor det området man skal forske på. I denne delen er det derfor samlet resultater fra arbeider utført med tynne filmer som er relevante for denne oppgaven. Som forklart nærmere i teoridelen er viktige faktorer innen ALD hvilke temperaturer filmene er deponert ved og hva den resulterende vekstraten er, gitt som tykkelse delt på antall deponeringssykluser. Her gis det derfor en oversikt over deponeringstemperaturer som er benyttet og vekstrater som er oppnådd i tidligere arbeider. Deponeringstemperaturene som blir oppgitt gir en indikasjon på hvilke temperaturintervaller som er fornuftige å undersøke for vekst av nye systemer. Vekstraten kan gi en indikasjon på reaktiviteten til systemet. Resultatene av undersøkelsene av vekstrater i denne oppgaven kan derfor sammenlignes med de tidligere resultatene som er presentert i denne delen med tanke på reaktivitet mellom forløperparene som er benyttet.

Denne delen viser samtidig hvor forskningsfronten på hybridmaterialer deponert med ALD er i dag, det vil si hvilket grunnlag oppgaven bygges på.

Som nevnt i neste delkapittel er hydrokinon (1,4-benzendi-ol) og tereftalsyre (1,4-benzendibarboksylsyre) benyttet som organiske forløpere i denne oppgaven. **Tabell 1** og **Tabell 2** gir en oversikt over systemer som tidligere er undersøkt for deponering av hybridmaterialer med ALD med henholdsvis alkoholer og karboksylsyrer. I disse

tabellene er kun tre systemer deponert med hydrokinon og tre systemer med tereftalsyre (metallforløperne er TMA, DEZ og TiCl_4 i begge tilfeller).

Metallforløperne som ble benyttet i denne oppgaven er basert på thd-ligander og det ble utført noen deponeringer med bruk av vann istedet for et organisk molekyl. **Figur 1** viser vekstraten som funksjon av deponeringstemperatur for tre tidligere undersøkte systemer med bruk av thd-forbindelser og vann. For $\text{Co(thd)}_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet ble den avtagende vekstraten ved 283 °C forklart med at Co(thd)_2 dekomponerte [23]. For $\text{Ni(thd)}_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet ble imidlertid den avtagende vekstraten for temperaturer over 260 °C forklart med at konsentrasjonen av overflateterminerende OH-grupper avtok [24]. Ved 290 °C ble det funnet at Ni(thd)_2 dekomponerte. Det har også blitt forsøkt å deponere film med Co(thd)_3 og vann ved 186 og 235 °C, men dette førte ikke til noe observert film [23].



Figur 1: Vekstrate som funksjon av deponeringstemperatur for tre tidligere undersøkte systemer med bruk av thd-forbindelser og vann; a) Co(thd)_2 , b) Bi(thd)_3 og c) Ni(thd)_2 . I a) betyr den striplede linjen at en film deponert ved 162 °C var for tykk og/eller ru for å måles med XRR. a) og b) er tatt fra [23], c) er tatt fra [24].

Organisk-uorganiske hybridfilmer av nikkel, jern og kobolt har blitt produsert ved hjelp av en spinnbeleggingsteknikk [25]. Metallkildene var henholdsvis nikkel(II)-2,4-pentandionat, jern(II)akrylat og kobolt(II)-2,4-pentandionat. Filmene inneholdt en fotoaktiv bestanddel (Irgacure 2022) som gjorde at materialet dekomponerte under eksponering av UV-lys slik at det kunne dannes bestemte mønstre via en litografiteknikk. Deretter ble materialet behandlet med metylisobutylketon (MIBK) før det ble behandlet med oksygenplasma i et reaktivt ioneetsekammer. Mesteparten av de organiske bestanddelene ble dermed fjernet slik at det resulterende filmmaterialet hadde en høyere andel av de paramagnetiske bestanddelene enn det opprinnelige materialet.

Tabell 1: Systemer som tidligere er undersøkt for deponering av organisk-uorganiske hybridmaterialer med ALD med alkoholer som organisk forløper. TMA = trimetylaluminium, DEZ = dietylsink, TTC = titantetraklorid, ZTB = zirkonium-*tert*-butoksid, TDMAH = tetrakis(dimethylamido)hafnium.

Metallforløper	Organisk forløper	Deponeringstemperatur-intervall (°C)	Vekstrate (Å/syklus)	Referanse
TMA	Hydrokinon	150 - 400	3,5 – 1,8	[15]
TMA	Fluoroglucinol	175 - 400	5,7 - 5	[15]
TMA	Etylenglykol	85 - 175	4 - 0,4	[26]
TMA	Glyserol	150 - 190	2,3 – 2	[22]
TMA	8-hydroksykinolin	85 - 200	4 - 0	[27]
DEZ	Hydrokinon	150	1,6	[28]
DEZ	Etylenglykol	90 - 170	4 - 0,25	[29]
DEZ	4-aminofenol	140 - 200	~ 1,1	[30]

DEZ	8-hydroksykinolin	85 - 200	6,5 - 0	[27]
TTC	Hydrokinon	150 - 350	3,9 – 0,8	[31]
TTC	Etylenglykol	90 – 115, 135	~ 4,5, 1,5	[32]
TTC	Glyserol	130 - 210	2,8 – 2,1	[32]
TTC	4-aminofenol	120 - 220	11 - 3,1	[33]
TTC	4,4'-oksydianilin	160 - 490	0,3 - 1,1	[34]
TTC	8-hydroksykinolin	85 - 200	7 - 0	[27]
ZTB	Etylenglykol	105 - 195	1,6 – 0,3	[35]
TDMAH	Etylenglykol	105 - 205	1,2 – 0,4	[22]

Tabell 2: Systemer som tidligere er undersøkt for deponering av organisk-uorganiske hybridmaterialer med ALD med karboksylsyrer som organisk forløper. Trimetylaluminium (TMA) er benyttet som metallforløper i alle systemene, bortsett fra de to siste, som er deponert med henholdsvis TiCl_4 (TTC) og dietylsink (DEZ). bdc = benzendikarboksylsyre, btc = benzentrikarboksylsyre/benzentetrakarboksylsyre. CX angir hvor mange karbonatomer det er i den lineære syren. Se [21] for molekylstrukturer.

Organisk forløper	Deponeringstemperaturintervall (°C)	Vekstrate (Å/syklus)	Referanse
Benzosyre	235	0	[17]
1,2-bdc	186 - 332	7,4 – 2,8	[17]
1,3-bdc	235 - 332	7,6 – 5,2	[17]
1,4-bdc	235 - 332	8,6 – 4,4	[17]

1,3,5-btc	257 - 332	13,4 – 10,9	[17]
1,2,4,5-btc	227 - 332	5,6 – 5,1	[17]
Oksalsyre, C2	114 - 332	5,5 – 2,0	[18]
Malonsyre, C3	138 - 332	7,1 – 0,55	[18]
Ravsyre, C4	162 - 332	6,0 – 2,9	[18]
Glutarsyre, C5	138 - 332	6,3 – 1,1	[18]
Pimelinsyre, C7	138 – 162, 175 - 186	19,3 – 43,2, 3,1 – 1,0	[18]
Korksyre, C8	138 - 186	11,3 – 2,8	[18]
Sebacinsyre, C10	147 - 186	1,2 – 0,6	[18]
Maleinsyre, C4 (cis)	138 - 332	7,7 – 2,4	[19]
Fumarsyre, C4 (trans)	162 - 332	10,7 – 6,4	[19]
(2E,4E)heksa-2,4-diendisyre	235 - 332	11,9 – 8,6	[19]
(E)-Prop-1-en-1,2,3-trikarboksylsyre	150 - 350	14,1 – 4,6	[19]
Propan-1,2,3-trikarboksylsyre	150 - 350	2,9 – 3,2	[19]
Glutaminsyre	200 - 350	19,9 – 11,9	[19]
1,4-bdc + TTC	240 - 340	2,4 – 1,4	[31]
1,4-bdc + DEZ	250	2,1	[36]

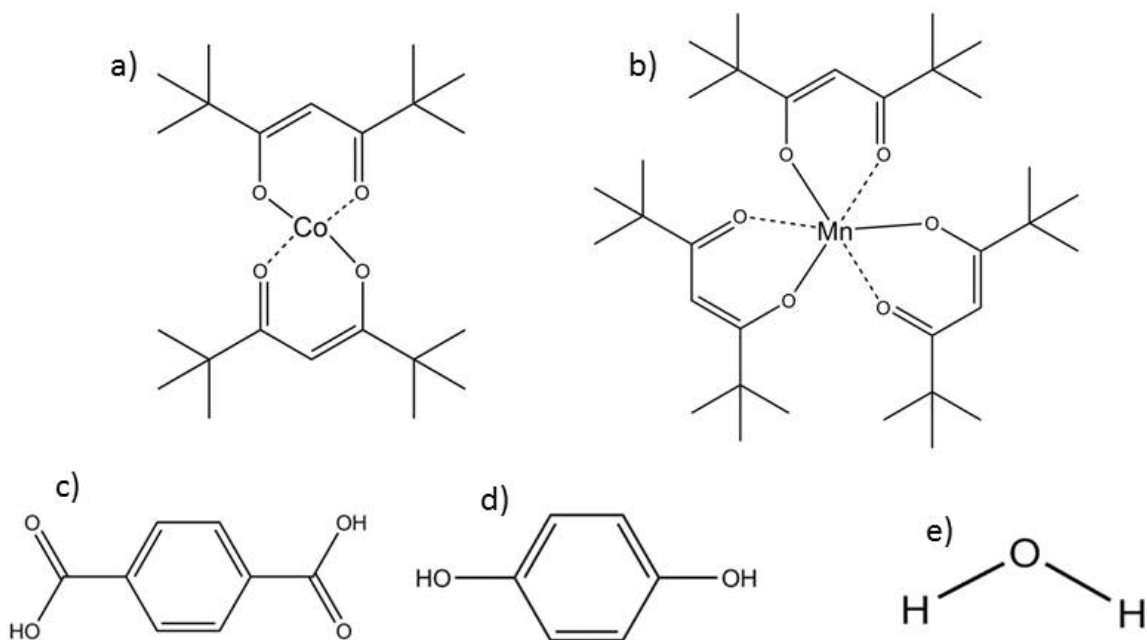
1.3 Definisjon av oppgaven og forløpere

Målet for denne masteroppgaven var å syntetisere og karakterisere tynne filmer av organisk-uorganiske hybridmaterialer med kobolt og mangan som sentralatom ved bruk av atomlagsdeponering (ALD). Vekst av filmene ble undersøkt og sammenlignet. Egenskaper til de deponerte filmene, som absorpsjon av elektromagnetisk stråling, optiske konstanter, krystallinitet, tetthet, ruhet, elektrisk ledning og magnetisk ordning, ble undersøkt og analysert ved hjelp av forskjellige karakteriseringsmetoder.

Motivasjonen for dette arbeidet var å utvide mulighetene for materialsyntese med ALD samt å kartlegge noen grunnleggende egenskaper ved de aktuelle materialene som kan bli nyttige for videre arbeid innen tynne filmer av hybridmaterialer. Dette er det første arbeidet utført med hybridfilmer av kobolt og mangan fremstilt med ALD. Hensikten med valget av disse materialene var at slike kationer mest sannsynlig vil kunne ha ubundne elektroner som vil kunne bidra til effekter som elektronisk ledning og magnetisk ordning, i tillegg til luminescerende effekter. Denne oppgaven er dermed basert på grunnforskning, som er vitenskapelig interessant i seg selv, men som også kan føre til nye applikasjoner på lengre sikt.

Forløperne som ble benyttet i denne oppgaven var kobolt(II)bis(2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat) ($\text{Co}(\text{thd})_2$), mangan(III)tris(2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionat) ($\text{Mn}(\text{thd})_3$), 1,4-benzendikarboksylysyre (tereftalsyre) og 1,4-dihydroksybenzen (hydrokinon). **Figur 2** viser molekylstrukturen til disse forløperne. Videre i oppgaven forkortes tereftalsyre med 1,4-bdc og hydrokinon med Hq. Kombinasjoner av disse forløperne gir opphav til fire forskjellige materialsystemer som presenteres hver for seg i resultatdelen før de sammenlignes i diskusjonsdelen. I tillegg ble det utført noen forsøk med bruk av vann som anionisk forløper for å sammenligne veksten av systemene med metallforløperne og henholdsvis karboksylysyre, alkohol og vann. Metallforløpere basert på thd-ligander er kjent for å være forholdsvis lite reaktive og blir oftest benyttet i kombinasjon med ozon for deponering av de respektive oksidene. Oksidene som er målt som referanser for de spektroskopiske målingene i denne oppgaven ble deponert med ozon.

Tabell 5 i Appendiks viser fysikalske egenskaper og HMS-data for forløperne.



Figur 2: Forløperne som ble benyttet i denne oppgaven: a) $\text{Co}(\text{thd})_2$, b) $\text{Mn}(\text{thd})_3$, c) tereftalsyre (1,4-bdc), d) hydrokinon (Hq) og e) vann.

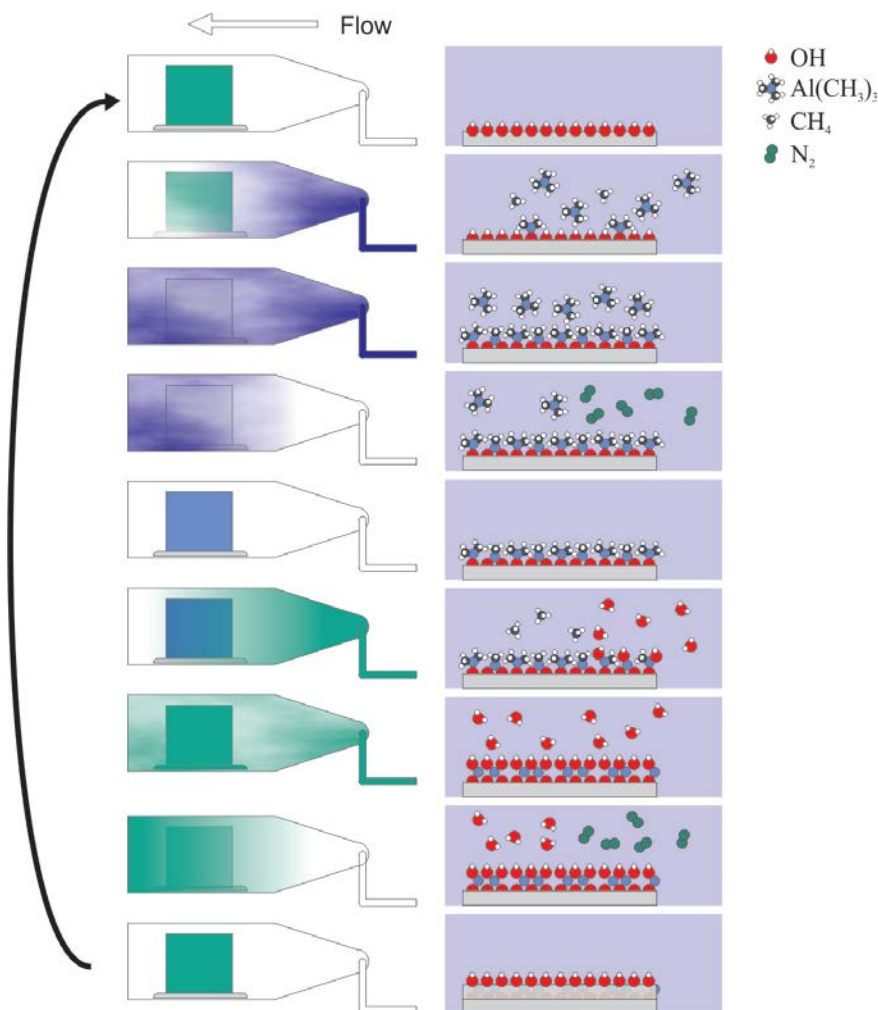
2 Metoder og teori

2.1 Atomlagsdeponering (ALD)

ALD er en teknikk for deponering av tynne filmer, som baserer seg på sekvensielle eksponeringer av to eller flere reaktanter i gassfase, kalt forløpere, på et substrat [7, 8]. Til forskjell fra andre deponeringsteknikker, som generell CVD (chemical vapor deposition), skjer det en selvbegrensende kjemisk reaksjon mellom de overflateterminerende gruppene på substratet og forløperen, slik at ett monolag av forløperen blir avsatt på overflaten. Når alle de tilgjengelige overflateterminerende gruppene har reagert vil det ikke skje flere reaksjoner, fordi forløperen ikke vil reagere med seg selv. Det vil si at overflaten er mettet. Det vil kun oppstå fysisk adsorpsjon på grunn av svake dispersjonskrefter. Dette gjør at ALD er en selvbegrensende deponeringsteknikk. En ALD-syklus består av 4 trinn:

- 1) Pulsing av den første forløperen, slik at denne kan reagere med de overflateterminerende gruppene, og feste seg på overflaten. Biprodukter blir også dannet.
- 2) Rensing (purge) av den første forløperen. Dette er for å fjerne overskuddet av fysisk adsorbent og ureagert forløper, samt biprodukter, slik at kun det kjemisk bundne monolaget blir igjen. Det vanligste er å bruke en inert gass som N_2 til dette.
- 3) Pulsing av den andre forløperen, slik at denne kan reagere med den nye overflaten.
- 4) Rensing av den andre forløperen.

Figur 3 viser en ALD-syklus for deponering av Al_2O_3 , med TMA (trimetylaluminium) og vann som forløpere.



Figur 3: En ALD-syklus for deponering av Al_2O_3 , med TMA og vann som forløpere. Først består overflaten av OH-grupper. Når TMA blir pulset inn i kammeret vil forløperen reagere med de overflateterminerende OH-gruppene slik at metan (CH_4) blir dannet som biprodukt og $\text{Al}(\text{CH}_3)_x$ -komplekser utgjør den nye overflaten. Nitrogengass blir så ført gjennom kammeret, slik at overskuddet av adsorbert og ureagert forløper og evt. biprodukt i gassfase blir fjernet. Vanddamp blir så pulset inn og reagerer med overflaten slik at CH_4 igjen blir et biprodukt, og den nye overflaten nå består av OH-grupper. En siste N_2 -rens sørger for at overflaten er tilbake i sin opprinnelige tilstand. Basert på [37].

En deponering består av ønsket antall sykluser, alt etter hvor tykk man vil ha filmen. Vekstraten blir typisk gitt som ångstrøm eller nanometer per syklus. En typisk uorganisk deponering vil ha en vekstrate mellom 0,1 – 3 Å/syklus. Organiske-uorganiske hybridfilmer har vist å ha større vekstrater, for eksempel rundt 5 Å/syklus [21].

Noen viktige parametere som påvirker vekstraten er pulse- og rensetider og deponeringstemperaturen. For å få et mettet monolag må pulsetidene være lange nok. Hvis de ikke er det vil det ikke bli pulset nok forløper inn i kammeret til å dekke alle de reaktive setene på substratet, og vekstraten vil være mindre enn optimal. Det vil da kunne oppstå tykkelsesforskjeller, eller gradienter, på grunn av at flere forløpermolekyler fester seg på den enden av substratet som er nærmest åpningen hvor forløperen blir pulset inn. For lange pulsetider kan føre til at vekstraten blir for liten igjen. Dette kan forklares ved at forløpermolekylene begynner å etse bort molekylene som allerede har reagert og festet seg til filmen. Hvis lengden av renseperioden er for kort vil ikke alt overskuddet av forløpermolekyler og biprodukter, enten fysisk adsorbert til overflaten eller i gassfase, bli fraktet ut av kammeret. En ny forløperpuls vil da kunne føre til gassfasereaksjoner og ikke-selvbegrensende vekst. Dette vil da føre til en høyere, men mindre kontrollerbar, vekstrate. Hvis renseperioden er for lang kan den inerte gassen begynne å dra med seg kjemisk bundne forløpermolekyler fra filmen, og vekstraten blir mindre. Eventuelt er det mulig at de overflateterminerende gruppene kan begynne å reagere med hverandre, og vekstraten vil da også kunne avta.

Hvis deponeringstemperaturen er for lav kan forløperne kondensere, og føre til ikke-selvbegrensende vekst og høyere vekstrate. En annen mulighet er at potensielle energibarrierer for reaksjonsmekanismene ikke blir overkommet fullstendig (treg kinetikk), og vekstraten vil være mindre enn optimal. Hvis temperaturen er for høy, kan dette føre til en økende vekstrate på grunn av dekomponering av forløperne, og en ikke-selvbegrensende vekst, eller en lavere vekstrate på grunn av at kjemisk bundne forløpermolekyler, eller funksjonelle grupper, desorberer som følge av termisk energi. Et temperaturområde med uendret vekstrate kalles et ideelt ALD-vindu.

Et viktig poeng er at en ALD-syklus ikke alltid fører til et fullstendig monolag av det deponerte materialet, dette er kun øverste grense. Grunnen til dette er at store forløpermolekyler kan dekke over ledige reaktive seter på overflaten, slik at andre molekyler ikke får plass til å reagere der [7, 38, 39]. Dette kalles sterisk hindring, og avhenger både av tettheten av reaktive seter på overflaten, den tredimensjonale utstrekningen til forløpermolekylene, og om forløpermolekylene kan bøyes, og reagere

med flere ender (f.eks. lange hydrokarbonkjeder). Siden vekstraten er avhengig av hvor tettpakket forløpermolekylene kan bli, er sterisk hindring noe som påvirker vekstraten. Dette er derimot ikke noe man lett kan endre på, slik som temperatur og pulse- og renssetider.

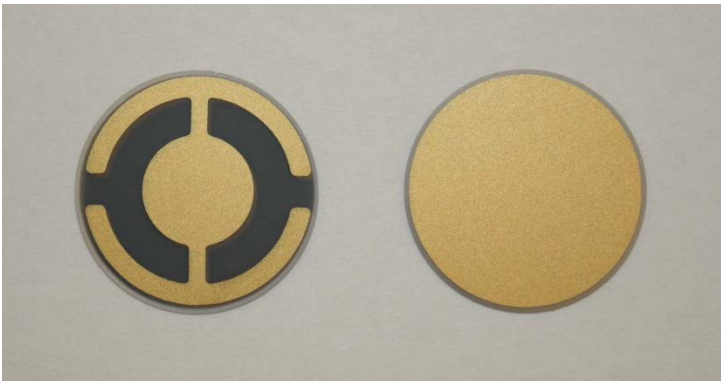
Fordelene med ALD, i forhold til andre deponeringsteknikker, er mange. På grunn av den selvbegrensende vekstmekanismen, er vekstraten tilnærmet konstant. Dermed får man god kontroll over tykkelsen, som kun er bestemt fra antall sykluser (gitt at temperatur og pulse/rensetider holdes konstant). Man trenger heller ikke opprettholde en homogen forløperfluks, så lenge substratet er mettet. Man kan derfor deponere konforme og uniforme filmer over store arealer. Substratet trenger ikke være plant, ALD-teknikken fungerer godt til å belegge fordypninger i substratet med film. Fordi forløperne blir pulset inn i kammeret hver for seg, vil det ikke skje noen reaksjoner i kammeret, bortsett fra på substratet, og dette gjør at man får bedre utnyttelse av forløperne. Dette er en stor fordel når man bruker meget reaktive stoffer. De sekvensielle pulsene sørger også for at hvert reaksjonssteg får nok tid til å fullføres, slik at filmene får høy kvalitet. Det er også vanlig å ha store temperaturområder hvor deponering av et materiale er mulig (det eneste kravet er at forløperne er i gassfase og ikke dekomponerer). Dette gjør det lett å finne en felles temperatur for deponering av forskjellige materialer, som i multilagstrukturer, slik at denne kan holdes konstant under hele prosessen [7].

Den viktigste begrensningen til ALD, sammenlignet med andre deponeringsteknikker, er den lave vekstraten. Produktiviteten, gitt som tykkelse \times areal, kan likevel være god, siden man kan deponere film på store substrater og/eller mange substrater av gangen. Innenfor flere teknologiske bruksområder, spesielt integrerte kretser, har etter hvert dimensjonene blitt mindre og mindre, og den lave vekstraten har dermed blitt mindre problematisk. En annen begrensning ved teknikken er at man mangler gode og kostnadseffektive prosesser for noen viktige materialer, som for eksempel metaller, Si, SiO_2 og Si_3N_4 .

2.2 Kvartskrystall mikrovekt (QCM)

Kvartskrystall mikrovekt (quartz crystal microbalance, QCM) er en *in situ* metode for å måle masseendring under en deponering. Metoden baserer seg på at egenfrekvensen til en piezoelektrisk kvartskrystall endrer seg når det blir deponert film på krystallen.

Krystallen er belagt med gullelektroder på begge sider som påfører en vekselspenning som får krystallen til å oscillere med egenfrekvensen f [40]. Kontakter registrerer denne frekvensen som funksjon av tid. **Figur 4** viser et bilde av forsiden og baksiden til slike QCM-krystaller.



Figur 4: Forside og bakside av QCM-krystaller av kvarts med gullelektroder.

Sauerbrey ligningen gir det teoretiske forholdet mellom egenfrekvensen, f , og masseendringen, Δm [41]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad \text{Ligning 1}$$

hvor f_0 er egenfrekvensen til krystallen før deponering, A er det piezoelektriske aktive arealet til krystallen (arealet mellom elektrodene) og ρ_q og μ_q er henholdsvis tettheten og skjærmodulen til kvartskrystallen. Disse leddene antas å være konstante, slik at egenfrekvensendringen er proporsjonal med masseendringen. QCM egner seg derfor til å undersøke selvbegrensende vekst (eller fraværet av dette), og dermed til å bestemme ideelle pulse- og rensetider samt vekstdynamikken til systemet. Ved å benytte QCM kan man spare tid i forhold til å deponere én film, og måle tykkelsen til denne, for hvert

målepunkt. Siden metoden er *in situ* egner den seg også godt for å undersøke veksten av filmer som er luft sensitive.

Metoden er veldig sensitiv overfor temperaturvariasjoner (høyere temperatur gir høyere frekvens), og krystallen må derfor holdes ved konstant temperatur eller en kjent variasjon for at dette bidraget skal kunne trekkes fra den målte egenfrekvensendringen [7].

Reaksjoner som er svært eksoterme eller endoterme kan dermed påvirke den målte frekvensen. Materialet som deponeres på krystallen må også være isolerende siden et ledende materiale vil føre til en kortslutning mellom sensorelektrodene ved filmavsetning rundt kanten av krystallen.

I denne oppgaven er frekvensendringene omregnet til masseendringer ved hjelp av målte verdier for tetthet og vekstrate til deponerte filmer som har samme deponeringsparametere som en deponeringssekvens i QCM-eksperimentet. Dette ble gjort for å få et så riktig som mulig estimat for masseendringene og for å kunne sammenligne målingene av flere systemer. Sauerbrey ligningen ble derfor ikke brukt direkte. De oppgitte masseendringene ble beregnet med formelen

$$\Delta m = - \frac{r_{vekst} \cdot \rho}{\frac{\Delta f_{ref}}{s} \cdot t} \cdot \Delta f = k \cdot \Delta f \quad \text{Ligning 2}$$

hvor r_{vekst} er vekstraten til den deponerte referansefilmen, målt med ellipsometri eller XRR, ρ er tettheten til filmen, målt med XRR, $\frac{\Delta f_{ref}}{s}$ er den målte frekvensendringen per sekund for referansedeponeringen i QCM-kjøringen og t er tiden per syklus for denne deponeringen. Δf er den observerte frekvensendringen som skal konverteres, enten gitt direkte eller som frekvens/syklus. Δm vil dermed, etter korrigering av størrelsesordner, ha benevnningen $\frac{ng}{cm^2}$. Siden konverteringsfaktoren, k , endret seg litt i løpet av QCM-kjøringene ble den beregnet for forskjellige tidspunkter i kjøringene med identiske referansedeponeringer. Konverteringsfaktoren for de respektive variasjonene i deponeringsparametre (første puls/rens/andre puls/rens) ble bestemt ved å bruke formelen $k = k_1 + \frac{(k_2 - k_1) \cdot t}{T}$, hvor k_1 og k_2 er henholdsvis konverteringsfaktorene for referansedeponeringene rett før og rett etter serien med variasjon i de fire

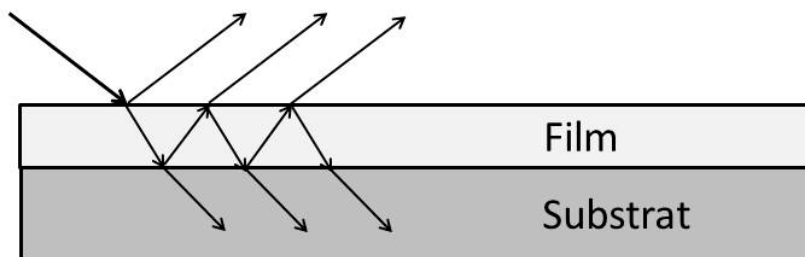
deponeringsparameterne. t er tiden fra første referansedeponering til midten av den relevante parametervariasjonen og T er den totale tiden fra den første referansedeponeringen (med konverteringsfaktor k_1) til den andre referansedeponeringen (med konverteringsfaktor k_2).

2.3 Spektroskopisk ellipsometri

Spektroskopisk ellipsometri, også bare kalt ellipsometri, er en ikke-destruktiv metode for blant annet å bestemme tykkelse og optiske egenskaper, som brytningsindeks og utslukningskoeffisient, til tynne filmer [42]. Metoden går ut på å bestråle filmen med planpolarisert lys og måle endringer i faseforskyvning og amplitude til det elliptisk polariserte lyset når det reflekteres opp igjen mot en sensor. En matematisk modell tilpasses de målte dataene og gir beregnede verdier for de egenskapene man er ute etter.

2.3.1 Grunnleggende fysikk

Lyset som sendes inn mot filmen kan enten reflekteres eller transmitteres ved overgangen mellom luft og film. Lyset som transmitteres kan igjen reflekteres eller transmitteres ved overgangen mellom film og substrat. Det resulterende reflekterte lyset som treffer detektoren består av den første reflekterte strålen samt den uendelige rekken av reflekterte stråler som til slutt har blitt transmittert på vei opp gjennom overgangen mellom luft og film, **Figur 5**. Den totale refleksjonskoeffisienten, R , er definert som forholdet mellom amplituden til den utgående resultantstrålingen og amplituden til den innkommende strålingen (for absorberende filmer er R et komplekst tall).



Figur 5: Sjematisk fremstilling av lyset som reflekteres og transmitteres ved overgangene luft-film og film-substrat.

Den planpolariserte strålingen som sendes inn mot prøven består av én komponent (elektrisk feltvektor) som står normalt på prøveplanet, p-bølger, og én komponent som er parallell med prøveplanet, s-bølger. På grunn av filmmaterialets egenskaper vil disse komponentene påvirkes forskjellig [42]. Den totale reflektanskoeffisienten kan være forskjellig for p- og s-komponenten og forholdet mellom absoluttverdien til disse to definerer verdien Ψ :

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad \text{Ligning 3}$$

Den reflekterte strålen vil også være forbundet med et faseskift i forhold til den innkommende strålen. Den innkommende strålen vil ha en faseforskjell δ_1 mellom p- og s-komponenten (vil være 0 i tilfellet med planpolarisert lys) og den utgående strålen vil ha en faseforskjell δ_2 . En lysbølge med en faseforskjell mellom komponentene vil være elliptisk polarisert (sirkulært polarisert hvis faseforskjellen er 90°), derav navnet på karakteriseringsmetoden. Differansen mellom faseforskjellene i innkommende og utgående stråle defineres som Δ :

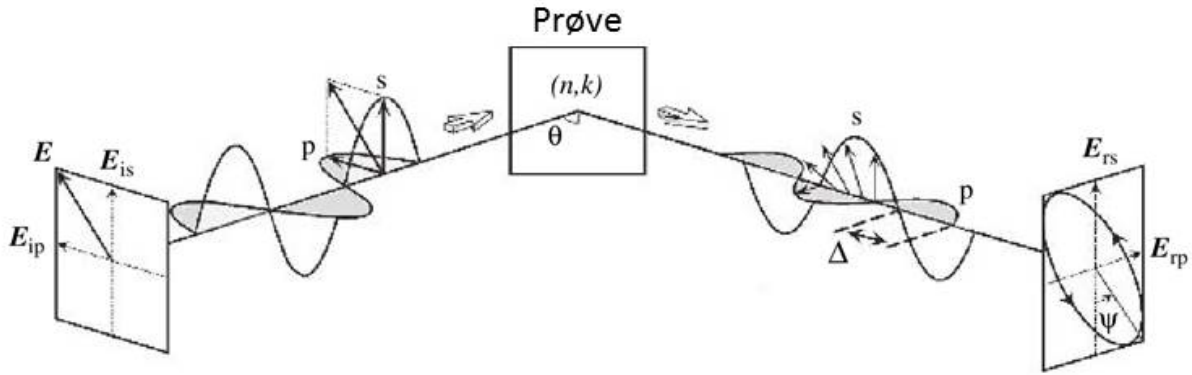
$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad \text{Ligning 4}$$

Den fundamentale ligningen i ellipsometri er

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad \text{Ligning 5}$$

hvor $i = \sqrt{-1}$.

Figur 6 viser en skisse av refleksjonshendelsen.



Figur 6: Prinsippet for spektroskopisk ellipsometri som viser at den reflekterte strålen er forbundet med en differanse i faseskift, Δ , og et reflektansforhold, Ψ , mellom p- og s-komponentene til strålingen. Tatt fra [43].

Det er størrelsene Ψ og Δ som måles i ellipsometri, og en matematisk modell må kunne relatere disse størrelsene til for eksempel tykkelsen til filmen og optiske egenskaper. Valg av modell avhenger blant annet av om filmen er transparent eller absorberer stråling i det målte bølgelengdeområdet. Eksempler på modeller er Cauchy-funksjonen, som fungerer godt hvis filmen er helt eller tilnærmet transparent, og B-spline- eller oscillator-modeller, som kan benyttes hvis filmen absorberer i det målte området.

2.3.2 Tilpasningsmodeller

Cauchy-funksjonen modellerer brytningsindeksen, n , som funksjon av bølgelengden, λ , i et transparent område:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 6}$$

hvor n_0 , n_1 og n_2 kalles Cauchy-koeffisientene [42, 44]. Hvis materialet absorberer i UV-området kan det være en absorpsjonshale inn i det målte bølgelengdeområdet. Dette kan modelleres med Urbachligningen (som blir benyttet i denne oppgaven):

$$k(E) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad \text{Ligning 7}$$

$k(E)$ er utslukningskoeffisienten, E er energien til strålingen med bølgelengde λ , A_k og B_k er tilpasningsparametere og E_b (band edge) kan bli justert manuelt.

Oscillatormodeller benyttes til å analysere absorberende filmer ved å modellere formen til absorpsjonene [44]. En Gaussisk oscillator tilpasser amplituden, energien og bredden til en absorpsjon med gaussisk form. En Tauc-Lorentz-oscillator modellerer hovedabsorpsjonen i amorfe materialer ved å bruke en bred Lorentz-form med null absorpsjon under en definert båndgapsenergi.

Tilpasningen av den valgte modellen til måledataene blir beregnet kvantitativt ved hjelp av MSE (mean square error). Denne er definert slik:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3x - y} \sum_{i=1}^n [(N_{E_i} - N_{G_i})^2 + (C_{E_i} - C_{G_i})^2 + (S_{E_i} - S_{G_i})^2]} \times 1000 \quad \text{Ligning 8}$$

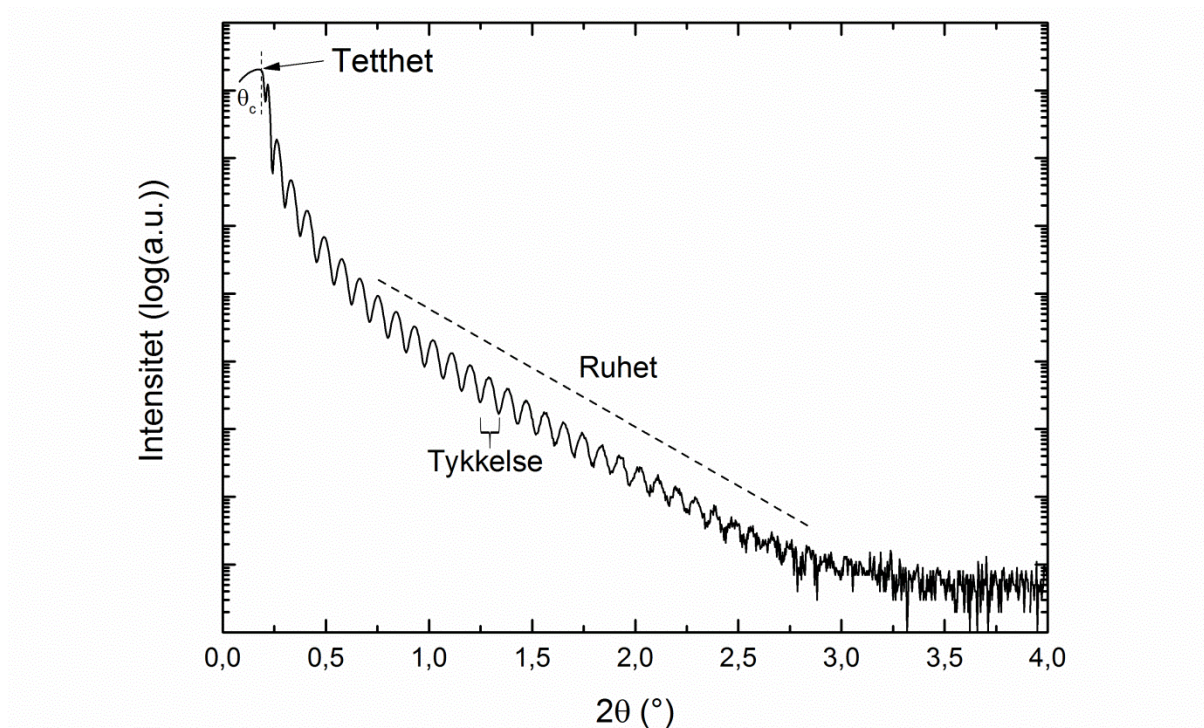
hvor x er antall datapunkter i bølgelengdeområdet, y er antall tilpasningsparametere og $N = \cos(2\varphi)$, $C = \sin(2\varphi) \cos(\Delta)$, $S = \sin(2\varphi) \sin(\Delta)$ [44]. Parametere med subskriftene E og G er data fra henholdsvis målingen og modellen. Lavere MSE tilsvarer bedre tilpasning.

En lav MSE-verdi er ikke nok for at en analyse skal være god. Egenskapen man er ute etter, for eksempel tykkelsen, må være unikt definert, dvs. at verdien tilsvarer et globalt minimum på en graf for MSE som funksjon av verdier for egenskapen. De optiske konstantene må også være realistiske. For eksempel må brytningsindeksen stige hvis det ikke er noen absorpsjon, utslukningskoeffisienten kan ikke være negativ og et maksimum i k må forekomme ved samme bølgelengde som en endring i kurvingen av n (den annenderiverte er null) med mindre andre absorpsjonstopper påvirker det målte resultatet.

2.4 Røntgenreflektometri (XRR)

Røntgenreflektometri (X-ray reflectometry, XRR) baserer seg på refleksjon av røntgenstråler ved overgangen mellom luft og film og mellom film og substrat og brukes for å gi informasjon om filmens tykkelse, tetthet og ruhet [45]. Røntgenstrålene sendes inn mot prøven ved lave, varierende vinkler og hvis vinkelen er mindre enn den kritiske vinkelen θ_c blir strålingen totalt reflektert fra filmoverflaten. Hvis vinkelen er større enn dette vil en del av strålingen bli transmittert gjennom filmmaterialet. Ved overgangen mellom film og substrat kan så strålingen transmitteres videre eller bli reflektert opp igjen. Hvis strålingen blir reflektert av overgangen kan den så transmitteres ut av filmen eller reflekteres tilbake mot overgangen. Det vil være en uendelig rekke av mulige refleksjoner mellom de to overgangene på begge sider av filmen og for hver refleksjon vil det også være en komplementerende transmittans. Summen av alle strålene som til slutt blir transmittert ut av filmoverflaten vil interferere med strålingen som blir direkte reflektert fra overflaten. Denne totale refleksjonen, som funksjon av innfallsvinkel, blir detektert i XRR. Resultatet av konstruktiv og destruktiv interferens mellom refleksjonene vil føre til oscillasjoner i den detekterte intensiteten som kalles Kiessig-frynser (*Kiessig fringes*). Et eksempel på dette er vist i **Figur 7**.

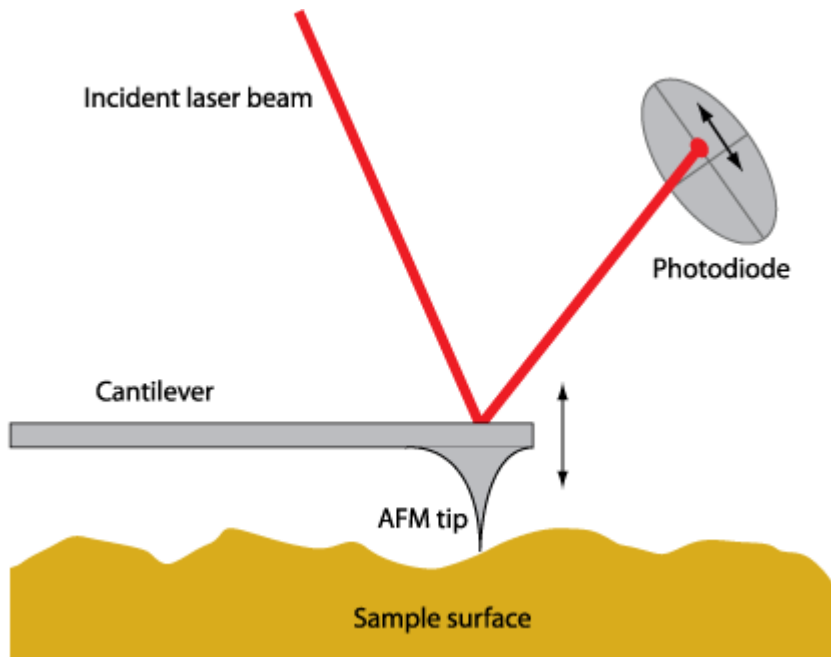
De målte dataene blir tilpasset med en modell som gir de fysiske verdiene som er av interesse. Periodisiteten til oscillasjonene er direkte relatert til filmens tykkelse. Tettere intensitetsmaksima indikerer tykkere film. Det totale stigningstallet for fallet i intensiteten er relatert til ruheten til filmen og den kritiske vinkelen er relatert til tettheten.



Figur 7: Eksempel på en XRR-måling som viser intensitet som funksjon av innfallsvinkel. Aspektene ved målingen som gir de forskjellige egenskapene til filmen er indikert. Målingen er utført på en film deponert i denne oppgaven; $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-1,4-bdc}$ -systemet med en tykkelse på ca. 44 nm.

2.5 Atomkraftmikroskopi (AFM)

Atomkraftmikroskopi (atomic force microscopy, AFM) er en metode for å studere topografien til overflater. Teknikken går ut på at en spiss, på enden av en liten bjelke, blir skannet over overflaten linje for linje ved hjelp av et piezoelektrisk posisjonskontrollsystem som styres av en påsatt spenning. Det vanligste er at vekselvirkningene mellom overflaten og spissen får bjelken til å bevege seg i retningen normalt på prøveplanet. En laserkilde bestråler bjelken, som reflekterer lyset mot en splittet fotodiodedetektor. Posisjonen til bjelken bestemmer hvordan intensiteten til laserstrålen fordeler seg over fotodioden, og det er dette signalet som gir oss informasjon om kreftene mellom overflaten og spissen, **Figur 8**. Disse kreftene kan være både tiltrekkende og frastøtende, avhengig av hvor nærme spissen er overflaten [46].



Figur 8: Prinsippet for AFM. Bjelken som spissen er festet på beveger seg på grunn av vekselvirkninger mellom overflaten og spissen, og den reflekterte laserstrålen treffer en posisjon på detektoren som avhenger av posisjonen til bjelken. Tatt fra [47].

Det er tre hovedmåter å operere en AFM på:

I *kontaktmodus* er spissen senket ned til overflaten helt til en frastøtende kraft er detektert ved at bjelken bøyes oppover. Da kan man enten holde bjelken ved konstant høyde og måle kraften spissen påvirkes av, eller sette kraften til en konstant verdi og måle høyden som må til for å opprettholde denne kraften. Kontaktmodus kan føre til skade på prøvens overflate og vil slite på spissen.

I *tappemodus* er spissen posisjonert ved en høyde over prøven slik at frastøtende og tiltrekkende krefter er like store. Bjelken blir satt i vibrasjon, nær dens egen resonansfrekvens, ved hjelp av et piezoelektrisk element. Kreftene som påvirker spissen endrer fortegn avhengig av om bjelken er øverst i vibrasjonsbevegelsen (tiltrekkende krefter) eller nederst (frastøtende krefter).

I *ikke-kontaktmodus* er spissen satt til å vibrere på samme måte som i tappemodus, men den er posisjonert høyere over prøven, slik at det kun er tiltrekkende krefter som virker mellom spissen og overflaten.

Spissen kan være laget av materialer som diamant, wolfram og wolframkarbid, men silisiumnitrid pleier å være det foretrukne materialet på grunn av dets gode kjemiske og fysiske resistans mot skade samt en forholdsvis lav pris. Silisiumnitrid er derfor ofte brukt som spissmateriale i kontaktmodus, men spissradiusen er typisk mellom 20 og 60 nm, noe som ikke er lite nok for å få tilnærmet atomær oppløsning. Spisser laget av ren silisium kan bli produsert ved hjelp av ioneetsing av en silisiumskive, slik at spissen blir integrert i bjelken. Disse kan få en spissradius på mindre enn 10 nm, og kan dermed føre til meget god oppløsning. Slike silisiumspisser brukes ofte til tappemodus og ikke-kontaktmodus [46, 48].

Man kan beregne ruheten til prøven på forskjellige måter. I denne oppgaven er en rms-ruhet (root mean square) brukt, som er standardavviket i høydeverdien fra et beregnet gjennomsnittsplan. Matematisk kan denne verdien uttrykkes slik [49]:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n}(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} \quad \text{Ligning 9}$$

hvor x_1, x_2, \dots, x_n er differansen mellom hvert enkelt målepunkt og gjennomsnittsplanet, og n er antall målepunkter.

For grafene over ruhet som funksjon av deponeringstemperatur (**Figur 23** og **Figur 55**) er det vist standardavvik, σ , som er beregnet med følgende formel.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(A - X)^2 + (B - X)^2 + (C - X)^2 + (D - X)^2}{4}} \quad \text{Ligning 10}$$

Her er A , B , C og D ruhetene i henholdsvis de fire kvadrantene i AFM-bildet og X er gjennomsnittet av disse.

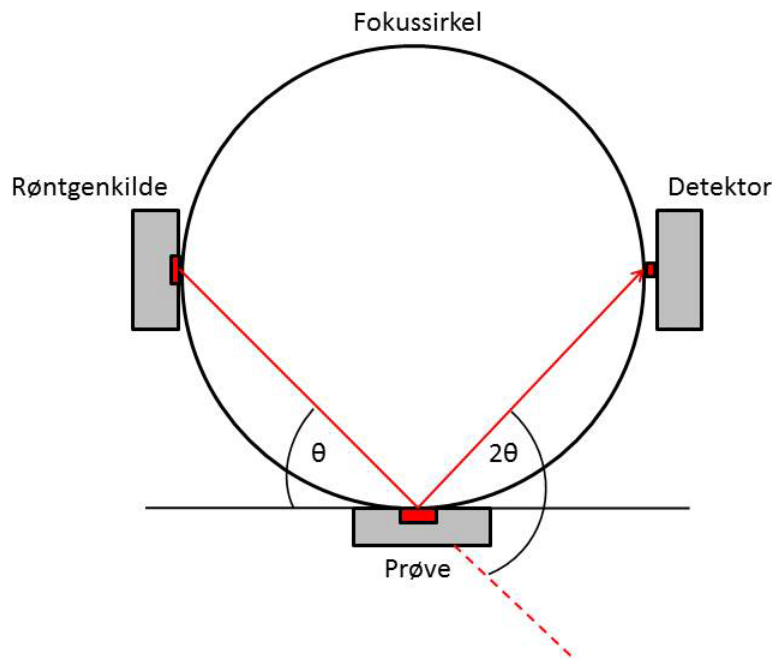
2.6 Røntgendiffraksjon (XRD)

Røntgendiffraksjon (X-ray diffraction, XRD) gir informasjon om strukturen til krystallinske materialer og baserer seg på at røntgenstråler reflekteres fra gitterplan i prøven [46]. Røntgenstråler absorberes sterkt i materialer og XRD-målinger er derfor begrenset til tynne overflatelag, pulverprøver eller små enkrystaller. Refleksjonen fra et visst sett med gitterplan vil føre til en observert intensitet hvis strålene som reflekteres fra planene interfererer konstruktivt med hverandre. Denne situasjonen er beskrevet ved Braggs lov:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ligning 11}$$

hvor n er et heltall, λ er bølgelengden til strålingen, d er avstanden mellom gitterplanene og θ er vinkelen mellom den innkommende strålen og gitterplanene. Man ser at planavstanden er omvendt proporsjonal med vinkelen, slik at små planavstander reflekterer ved store vinkler. I Bragg-Brentano-oppsettet for XRD-målinger er prøven montert på et goniometer som roteres med en vinkel θ i forhold til den innkommende strålen, som holdes konstant. En detektor roteres langs en fokussirkel med dobbelt så høy hastighet slik at vinkelen mellom den innkommende og den detekterte strålen er 2θ ,

Figur 9. Refleksjonene som detekteres kan bli fremstilt som funksjon av 2θ i et diffraktogram. Ved å se på hvilke vinkler som fører til refleksjon kan man regne ut hvilke planavstander man har i prøven og dermed finne ut hva slags krystallinske faser som er tilstede.



Figur 9: Bragg-Brentano-oppsett (θ - 2θ) for XRD-målinger. Basert på [46].

2.7 Røntgenfluorescens (XRF)

Røntgenfluorescens (X-ray fluorescence, XRF) er en metode for å måle den kjemiske sammensetningen til en prøve. Den baserer seg på at høyenergetiske røntgenstråler sendes inn mot prøven slik at kjerneelektroner i atomene «sparkes» ut (atomet ioniseres) [50]. Elektroner i høyere energinivåer vil så relaksere og oppta de ledige tilstandene. Dette fører til at røntgenståler sendes ut (fluorescens) som tilsvarer energiforskjellene mellom nivåene. Hvert grunnstoff har karakteristiske energioverganger slik at man kan analysere den prosentvise andelen av atomene i prøven ut ifra strålingen som detekteres.

2.8 UV-Vis-spektroskopi

I UV-Vis-spektroskopi sendes elektromagnetisk stråling i UV-området og den synlige (visible, derav *Vis*) delen av spekteret gjennom prøven og en detektor måler transmittansen, T , som er gitt ved $T = \frac{I}{I_0}$, hvor I_0 er intensiteten til strålingen før den går gjennom prøven, og I er intensiteten etter. I_0 finnes ved først å utføre en måling uten

prøve tilstede. Fravær av transmittans skyldes enten spredning eller absorpsjon av den innkommende strålingen. Refleksjoner ved overgangene film-luft, film-substrat og substrat-luft kan føre til interferens med strålingen som blir direkte transmittert og dette vises som oscillasjoner av transmittansen i spekteret. Det kan derfor også utføres målinger av den diffuse reflektansen, R , ved bruk av en integrerende sfære, hvor en sensor detekterer det diffust reflekterte lyset som sendes ut i alle retninger. Absorpsjonen, A , kan finnes ved uttrykket

$$A = 1 - T - R \quad \text{Ligning 12}$$

Absorpsjoner av UV og synlig lys er ofte på grunn av elektronoverganger i materialet [51]. Forskjellige overganger, som for eksempel eksitasjoner innen enkeltatomer eller *charge-transfer*-eksitasjoner, hvor elektroner eksiteres fra et atom til et annet, er karakteristiske for visse materialer, komplekser eller molekyler. Når transmittansen eller absorpsjonen plottes mot bølgelengden til den innkommende strålingen kan dette derfor gi informasjon om strukturen til, eller komponentene i, materialet.

Bølgelengdeområdet kan også utvides til det som kalles nær infrarød, og da kalles metoden UV-Vis-NIR-spektroskopi.

2.9 FTIR-spektroskopi

FTIR (*Fourier transform infrared*)-spektroskopi benytter elektromagnetisk stråling i det infrarøde området for å måle transmittansen til prøven [52]. Det som skiller FTIR-spektroskopi fra tradisjonell IR-spektroskopi er at i stedet for gradvis å variere frekvensen til den innkommende strålingen blir prøven belyst med alle frekvensene samtidig, noe som gjør metoden mye mer tidseffektiv. En Fouriertransformasjon blir så benyttet for å konvertere alle de detekterte signalene fra tidsområdet til frekvensområdet.

Absorpsjoner i denne regionen kommer av at kvantiserte vibrasjonsbevegelser, eller moduser, i molekyler blir eksitert. For et molekyl med N atomer er det $3N - 6$ mulige vibrasjonsmoduser, kalt normalmoduser ($3N - 5$ for lineære molekyler). Disse vibrasjonene kan for eksempel være strekkbevegelser i kjemiske bindinger mellom to

atomer eller bøybevegelser i bindinger mellom tre atomer. Forskjellige funksjonelle grupper av atomer, som -OH, -COOH og -NH₂, har karakteristiske absorpsjoner, eller områder hvor de absorberer, relativt uavhengig av hvilket molekyl de er festet til. Slik kan man ut ifra FTIR-spekteret identifisere hvilke funksjonelle grupper som finnes i prøven og ved å sammenligne spekteret til en ukjent prøve med spekteret til en kjent forbindelse kan man bevise hva prøven består av. Mange absorpsjonsområder for forskjellige funksjonelle grupper overlapper, slik at det er nødvendig å studere andre områder i spekteret for å bekrefte tilstedeværelsen av en spesifikk funksjonell gruppe.

2.10 Elektriske målinger

I resultatdelen kommer det til å bli vist at filmene i denne oppgaven er relativt isolerende. Den følgende teorien vil derfor forholde seg til elektroniske egenskaper ved tynne filmer av isolerende materialer, i tillegg til molekulære elektroniske kretser.

En isolerende, eller dielektrisk, film mellom to metallelektroder er en parallell platekondensator med kapasitans C gitt ved:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} = \frac{q}{V} \quad \text{Ligning 13}$$

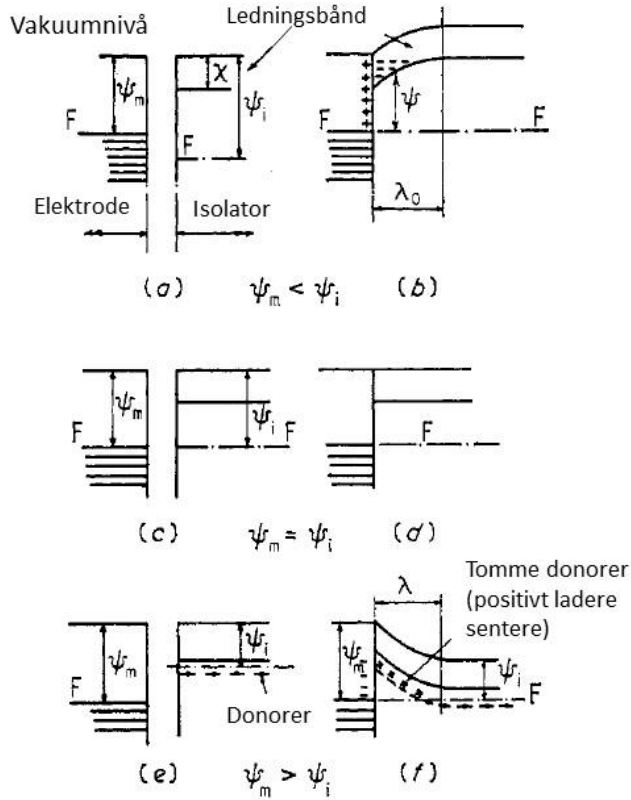
hvor ϵ_r er den relative permittiviteten, eller den dielektriske konstanten, ϵ_0 er permittiviteten i vakuum ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), A er elektrodearealet, d er tykkelsen til filmen, q er ladningen som lagres på elektrodene og V er spenningen mellom dem, alle i SI-enheter [53]. Måler man ladningen som samles opp på elektrodene som funksjon av påsatt spenning, og kjenner geometrien til systemet, kan man derfor finne den dielektriske konstanten, ϵ_r , til filmmaterialet.

Isolatoren fører til en potensialbarriere mellom elektrodene som er lik energiforskjellen mellom Fermivånet til elektrodene og bunnen av ledningsbåndet til isolatoren. Denne barrieren, ϕ_0 , kan defineres slik (sett bort fra overflatetilstander):

$$\phi_0 = \psi_m - X \quad \text{Ligning 14}$$

hvor X er elektronaffiniteten til isolatoren og ψ_m er arbeidsfunksjonen til elektroden [54].

Figur 10 illustrerer denne barrieren for tre forskjellige typer kontakter; ohmsk kontakt, nøytral kontakt og blokkeringskontakt. Disse kontakttypene defineres ut ifra ψ_m og ψ_i , hvor den siste er arbeidsfunksjonen til isolatoren.



Figur 10: Energidiagrammer som viser potensialbarrieren mellom elektrode og isolator. Kravene for forskjellige typer kontakter er vist for a), b) ohmsk kontakt, c), d) nøytral kontakt og e), f) blokkeringskontakt. F indikerer ferminivået. Tatt fra [54].

Strømmen av elektroner mellom to metallelektroder separert av en isolator er generelt gitt ved:

$$J = 4\pi \frac{em}{h^3} \int_0^\infty dE (f_k(E) - f_a(E)) \int_0^E P(E_x) dE_x \quad \text{Ligning 15}$$

hvor e er elementærladningen, m er den frie elektronmassen, h er Planck's konstant,

$f_k = \left\{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)\right\}^{-1}$ og $f_a = \left\{1 + \exp\left(\frac{E + eV - E_f}{kT}\right)\right\}^{-1}$ er elektrondistribusjonene i

henholdsvis katode og anode, E_f er Fermienergien i katoden, V er potensialdifferansen mellom katoden og anoden, E og E_x er henholdsvis energien og den «x-rettede» energien til elektronet og $P(E_x)$ er sannsynligheten for elektrontransmisjon gjennom isolatoren. Hvis isolatoren er tilstrekkelig tynn vil hovedbidraget til strømmen komme fra elektroner i katoden som tunnelerer gjennom isolatorbarrieren. For tykkere filmer og høyere temperaturer vil strømmen komme av elektroner som blir termisk eksitert over isolatorbarrieren og inn i ledningsbåndet til isolatoren.

Tunnelering er en kvantemekanisk effekt som kommer av egenskapene til en partikkels bølgefunksjon og andre kvantemekaniske teoremer som Heisenbergs usikkerhetsrelasjon. Ved en tunneleringshendelse beveger en partikkel, som et elektron, seg gjennom en barriere den klassisk sett ikke har nok energi til å overvinne. En mer detaljert beskrivelse kan finnes i flere lærebøker om kvantemekanikk, for eksempel [55].

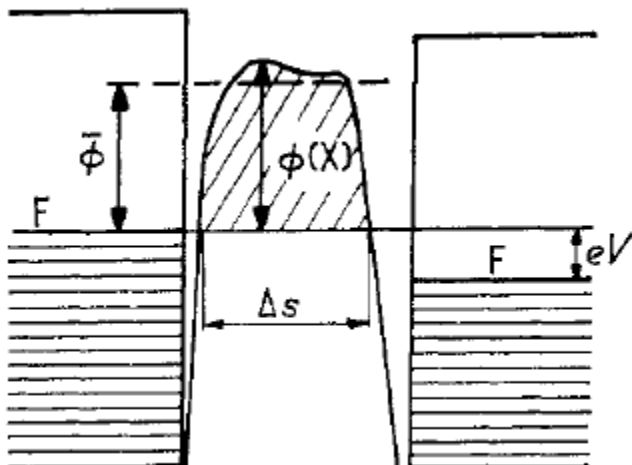
Det er flere måter å tilnærme $P(E_x)$ i ligningen over. En vanlig metode er WKB-approksimasjonen. Ved bruk av denne metoden kan det formuleres et uttrykk som relaterer tunneleringsstrømmen $J(V, T)$ ved absolutt temperatur T til $J(V, 0)$, ved 0 K:

$$\frac{J(V, T)}{J(V, 0)} = \frac{(\pi A k T / 2 \bar{\phi}^{\frac{1}{2}})}{\sin\left(\pi A k T / 2 \bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right)} \quad \text{Ligning 16}$$

hvor

$$J(V, 0) = \left(\frac{e}{2\pi} h (\Delta s)^2\right) \left(\bar{\phi} \exp\left(-A \bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - (\bar{\phi} + eV) \exp\left\{-A(\bar{\phi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right\}\right)$$

og $A = 4\pi\Delta s(2m)^{\frac{1}{2}}/h$, Δs er bredden til potensialbarrieren ved Fermivået til katoden og $\bar{\phi}$ er gjennomsnittshøyden til barrieren over Fermivået til katoden, se **Figur 11**.



Figur 11: Energidiagram for en tilfeldig barriere som illustrerer parameterne $\bar{\phi}$ og Δs . Tatt fra [54].

Som nevnt kan ledningsprosessen gjennom tykkere filmer og ved høyere temperaturer være dominert av termisk eksiterte elektronoverganger inn i isolatoren. Dette kalles termionisk emisjon. Ved å sette den nederste grensen i integralet over dE_x i ligning 15 til barrierehøyden ϕ og transmisjonssannsynligheten $P(E_x)$ til 1, kan man skrive ligningen slik:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{Ligning 17}$$

hvor A er en analog til Richardsons konstant og k er Boltzmanns konstant.

Ved overgangene mellom elektrode og isolator vil potensialbarrieren for elektronet bli senket fra ϕ_0 til ϕ på grunn av polariseringen av elektrodeoverflaten, som er en følge av det injiserte elektronets egen ladning (bildekrefter). Lengden på potensialbarrieren blir dermed forkortet i forhold til tykkelsen til isolatoren. Siden denne effekten er avhengig av det pålagte feltet vil ikke strømmen gå i metning, men øke med høyere spenning. Formen på ϕ avhenger også av typen kontakt. Hvis spenningen blir så høy at lengden til barrieren ved Fermivået til katoden er rundt 50 Å vil tunnelering bli den dominerende ledningsprosessen [54].

Siden filmene i denne oppgaven er av en organisk-uorganisk type er det relevant å se på hvilke teorier som finnes for ledning gjennom molekulære potensialbarrierer. Det er tidligere utført flere eksperimenter med molekulære elektroniske kretser, hvor enkle

molekyler fungerer som en ledningsbro mellom to metalliske elektroder [56-60]. Det er foreslått at umettede hydrokarboner er bedre molekyllære ledere enn mettede hydrokarboner siden det er mindre energiforskjell mellom HOMO og LUMO, og at ledningsmekanismen for disse umettede molekyllene går fra et tunnelleringsregime for korte molekyler til et «hopping»-regime når lengden på molekyllene blir større. Denne hoppe-mekanismen, som også kalles inkoherent sekvensiell ladningstransport, er termisk aktivert og oppstår som et resultat av kobling mellom elektroniske intermediattilstander og bevegelsesmoder til atomkjernene i omgivelsene [61].

I et arbeid hvor det ble studert strøm over en tunnelleringsbarriere bestående av to kryssende ledninger med et ca. 2 nm stort mellomrom med et dielektrisk organisk materiale ble det formulert et uttrykk for strømmen I gjennom barrieren som funksjon av den pålagte spenningen V som kunne brukes som modell for tilnærming til eksperimentelle data [58]:

$$I = \frac{1}{2}(ke^{aV} - ke^{-aV}) = k \times \sinh(aV)$$

Ligning 18

hvor a er en parameter som sier noe om hvor ikke-lineær barrieren er og k er en parameter som kan sammenlignes med konduktansen $G = \frac{1}{R}$ for en lineær resistor.

Det er formulert et uttrykk for ratekonstanten for ladningstransport, k_{CT} , som funksjon av antallet hoppesteg N [61]:

$$\ln(k_{CT}) \propto -\eta \ln(N)$$

Ligning 19

hvor η er mellom 1 og 2 og proporsjonalitetskonstanten er avhengig av de individuelle tunnelleringsansynligheterne. Et annet uttrykk finnes også for denne ratekonstanten [61]:

$$k_{CT} = k_0 e^{-\beta r_{DA}}$$

Ligning 20

hvor r_{DA} er avstanden mellom donorelektrode og akseptorelektrode og k_0 og β er konstanter. β sier noe om hvor mye ladningstransporten avtar med lengde (β er større for alkaner enn for umettede hydrokarboner). Et tilsvarende uttrykk er også foreslått for ledningsevnen til slike molekyler som funksjon av lengden L til molekylet [56]:

$$G(L) = Ae^{-\beta L} \quad \text{Ligning 21}$$

hvor A og β er konstanter.

Et annet aspekt av ledningsmekanismen er tiden ladningene tilbringer i barrieren. Denne kan bli sammenlignet med en generalisering av Landauer/Buttiker-kontakttiden for brotunneling [61]:

$$\tau_{LB} \approx \frac{N\hbar}{E_G} \quad \text{Ligning 22}$$

hvor N er antall hoppesteg og E_G er injeksjonsgapenergien (energiforskjellen mellom donor og degenererte broplasser). Når N er stor og E_G er liten, som i π -type broer, nærmer τ_{LB} seg $\frac{2\pi}{\omega\lambda}$, som er perioden til vibrasjonene eller polarisasjonene i omgivelsene til elektronene. Dette fører til en kobling mellom elektrontilstandene og vibrasjonene til atomkjernene, som nevnt over.

2.11 Magnetisme

I et materiale vil elektronene føre til magnetiske momenter, \mathbf{m} , på grunn av de individuelle spinnene og orbitalene. Hvis to elektroner er parede i en orbital opphever de hverandres magnetiske moment [62].

Magnetiseringen av et materiale, \mathbf{M} , er definert som magnetisk moment per volumenhet:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V}$$

Responsten til et materiale i et magnetisk felt, \mathbf{H} , er kalt den magnetiske induksjonen, \mathbf{B} . Sammenhengen mellom \mathbf{B} , \mathbf{H} og \mathbf{M} er

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

hvor μ_0 er permeabiliteten i vakuum. Susceptibiliteten til et materiale er definert som

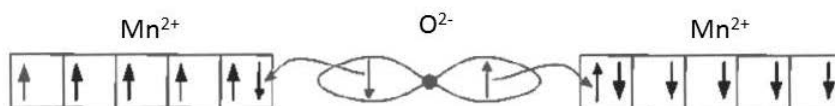
$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}$$

Materialer kan bli klassifisert ut ifra susceptibiliteten. Et diamagnetisk materiale har en liten og negativ verdi for χ og vil frastøte et ytre magnetisk felt. Paramagnetiske og antiferromagnetiske materialer har små og positive verdier for χ . Ferromagnetiske og ferrimagnetiske materialer har mye større, og positive, verdier for χ og vil ha en gjenværende magnetisering når det ytre feltet blir redusert til null, noe som kalles hysteresese.

I et paramagnetisk materiale vil de individuelle magnetiske momentene være isolerte og være påvirket av det ytre feltet og temperaturen. Susceptibiliteten vil være avhengig av temperaturen i følge Curie-Weiss lov [62]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ligning 23}$$

Ved en kritisk temperatur vil et paramagnetisk materiale ha lav nok termisk energi til å oppnå intern ordning mellom de individuelle magnetiske momentene. Hvis θ er positiv vil materialet bli ferromagnetisk og hvis θ er negativ vil det bli antiferromagnetisk. Disse overgangene skjer ved henholdsvis Curie-temperaturen, T_C , og Néel-temperaturen, T_N , som kan tilnærmes med henholdsvis θ og $-\theta$. I et antiferromagnetisk materiale vil atomer i nærheten av hverandre rette sine magnetiske momenter antiparallelt. I mange antiferromagnetiske materialer kommer denne effekten av fenomenet superexchange. Dette går ut på at to magnetiske sentere kommuniserer via kovalente bindinger til et tredje senter som befinner seg mellom de to. Et eksempel er vist for MnO i **Figur 12**, hvor O^{2-} fører til en antiferromagnetisk ordning mellom de to Mn^{2+} -ionene.

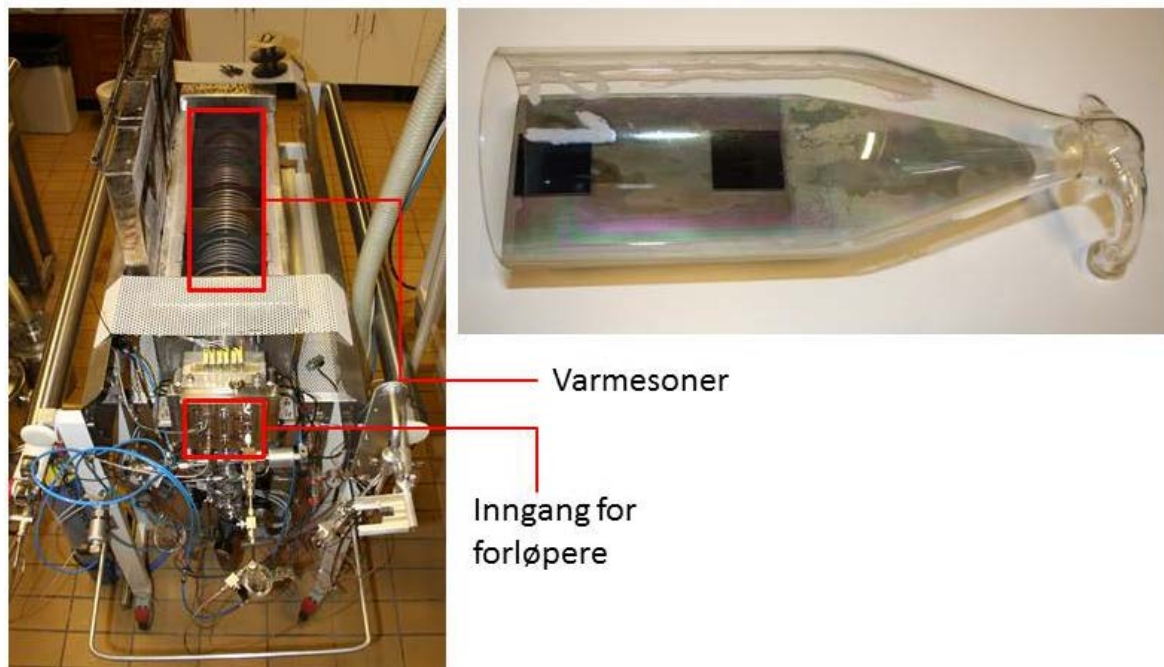


Figur 12: Skjematisk fremstilling av superexchange i MnO. Tatt fra [62].

3 Eksperimentelt

3.1 Atomlagsdeponering (ALD)

Alle filmene ble deponert i en F-120 Sat reaktor fra ASM Microchemistry. Denne har seks forløperrør som går sammen i to hovedrør som fører inn til reaksjonskammeret. Rundt forløperrørene er det viklet varmeelementer som er delt inn i åtte soner for å kunne opprettholde en kontrollert temperaturgradient. **Figur 13** viser bilder av reaktoren og reaksjonskammeret.



Figur 13: Reaktoren som ble benyttet i dette arbeidet og reaksjonskammeret med to Si(100)-substrater. Kammeret var 5,6 cm i diameter, 18 cm langt og var plassert i sone 7.

Rutinen for deponering var å laste inn forløperne i reaktoren, for så å arrangere substratene i reaksjonskammeret. Hvilke substrater som ble benyttet varierte i forhold til hvilke målinger som skulle utføres. For ellipsometri, FTIR, XRD, XRR, AFM og XRF ble det benyttet Si(100)-substrater med ca. 2 nm tykt naturlig oksidlag (tykkelsen til dette laget ble målt før hver deponering med ellipsometri). For UV-Vis-spektroskopiske

målinger ble det benyttet amorft silika. For elektriske målinger ble det benyttet substrater av rustfritt stål som var elektrolysert for å få en flat overflate. Reaksjonskammeret ble så ført inn i reaktoren hvor trykket ble senket til rundt 5 mbar. Nitrogen ble benyttet som renselgass og transportgass for forløperne og ble generert av en Schmidelin-Sirroco 5 nitrogengenerator (renhet på 99,999 % N₂/Ar). Sublimeringstemperaturene som ble valgt for de forskjellige forløperne er gitt i **Tabell 3**. I **Tabell 6** i Appendiks er det gitt en oversikt over filmene som er karakterisert i denne oppgaven, med tilhørende parametre.

Tabell 3: Sublimeringstemperaturene som ble valgt for de forskjellige forløperne i denne oppgaven.

Forløper	Sublimeringstemperatur, sone i reaktor	Referanse som var bakgrunn for valget
Co(thd) ₂	115 °C, sone 2	[23, 63]
Mn(thd) ₃	132 °C, sone 3	[64]
1,4-bdc	200 °C, sone 4	[17]
Hq	115 °C, sone 2	Utprøving under arbeidet

3.2 Kvartskrystall mikrovekt (QCM)

For QCM-målingene ble en Maxtek TM400 datalogger og programvaren Labview benyttet til å registrere signalene. Nye 6 MHz AT-kuttete kvartskrystaller ble brukt i en hjemmelaget holder for hvert forsøk. Alle QCM-analysene ble utført med en reaktortemperatur på 225 °C.

3.3 Spektroskopisk ellipsometri

Målingene av tykkelse og optiske konstanter ble utført med et Alfa-SE spektrometer fra J.A. Woollam Co., Inc. Måleområdet var fra 380 til 890 nm og innfallsvinkelen var 70°. Instrumentet har en roterende kompensator og en CCD (charge coupled device)-detektor. Opptak og analyse av måledata ble utført med programmet CompleteEASE versjon 4.92 fra J.A. Woollam Co., Inc.

3.4 Røntgenkarakterisering

XRR ble benyttet for måling av tykkelser, tettheter og ruheter. For målingene av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet ble det benyttet et Bruker D8 Advance diffraktometer med Cu-rør, Göbel parallel-stråle speil og double bounce channel-cut Ge-220 monokromator. Strålen ble kollimert med en 0,2 mm slit på primærsiden og en Soller-slit og 0,2 mm detektoråpning på sekundærsiden.

Målingene av resten av filmene ble utført med et PANalytical Empyrean tynnfilm diffraktometer med Cu-rør. Instrumentet ble benyttet med Göbel parallel-stråle speil med $1/32^\circ$ divergensslit på primærsiden og $0,27^\circ$ parallell plate kollimator, 0,04 rad sollerslit og automatisk stråle attenuator på sekundærsiden.

Alle XRR-dataene ble tilpasset i programmet X'Pert Reflectivity fra PANalytical.

XRD-målingene ble utført med et Bruker AXS D8 Discover diffraktometer med kobberstråling i Bragg-Brentano-geometri. Filmene ble rotert i det horisontale planet under måling.

XRF-målingene ble utført med et Phillips PW2400 spektrometer og dataene ble analysert i programvaren UniQuant (Omega Data Systems, ver. 2, 1994). Instrumentet tilhører Geologisk institutt ved UiO.

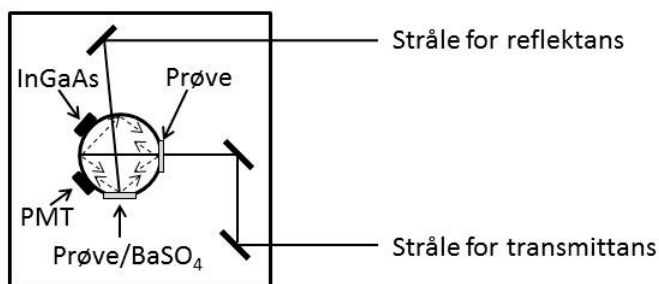
3.5 Atomkraftmikroskopi (AFM)

For målinger av topografi ble et XE-70 mikroskop fra Park Systems benyttet. Spissene som ble benyttet var av typen NCHR med en radius på mindre enn 10 nm. For opptak og analyse av måledata ble henholdsvis programmene XEP og XEI benyttet, begge fra Park systems. Målingene ble utført i ikke-kontaktmodus og skanneratene var enten 0,5 eller 0,2 Hz.

3.6 UV-Vis-spektroskopi

Det ble benyttet et UV-3600 spektrometer fra Shimadzu for transmittans- og reflektansmålinger. Med unntak av en direkte transmittansmåling av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet ble alle målingene utført med en integrerende sfære, **Figur 14**. Innsiden av sfæren bestod av et materiale som reflekterte all stråling som ble transmittert eller reflektert av prøven. Under transmittansmålingene ble en totalreflekterende skive med BaSO_4 brukt til å tette sfæren. Den samme skiven ble brukt som referanse for reflektansmålingene. Ved reflektansmålingene hadde den innkommende strålen en innfallsvinkel på 8° i forhold til prøvenormalen. Filmene ble derfor også montert med denne vinkelen ved transmittansmålingene.

Målingene ble utført i området 200 til 900 nm og $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet ble i tillegg målt i området 200 til 1700 nm. Mellom 180 og ca. 900 nm benyttes et fotomultiplikatorrør (PMT) som detektor og mellom ca. 900 og 1700 nm benyttes en InGaAs-diode. Lyskilden er en deuteriumlampe for bølgelengder mellom 180 og ca. 300 nm og en wolframjodid halogenlampe for bølgelengder mellom ca. 300 og 1700 nm. Opptak av måledata ble utført med programmet UVProbe versjon 2.33 fra Shimadzu Corporation.



Figur 14: Skisse av oppsett for UV-Vis-målinger med integrerende sfære.

3.7 FTIR-spektroskopi

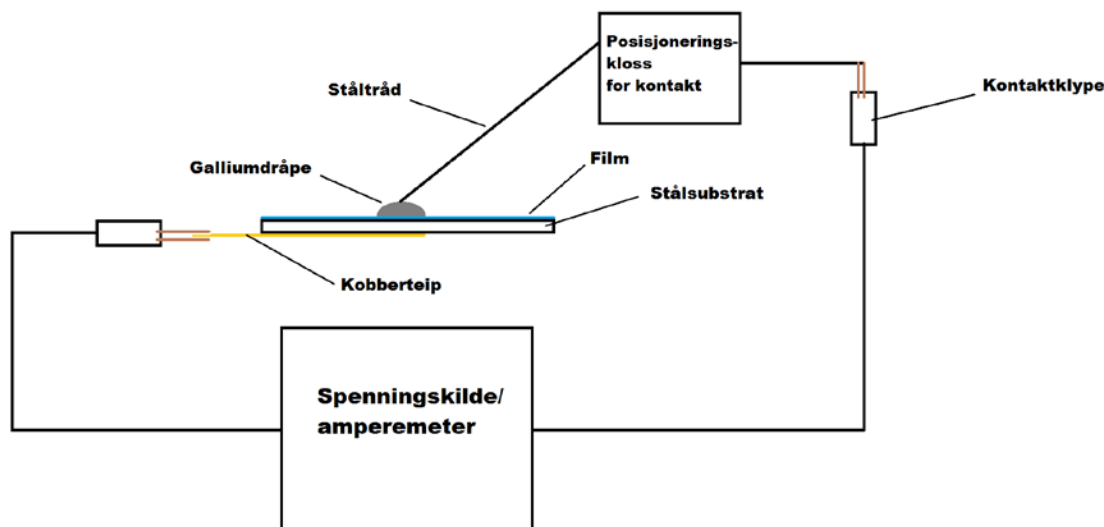
Transmittansmålingene ble utført med et Bruker IFS 66v/S spektrometer ved 3 mbar, med unntak av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet og MnO_2 -referansefilmen, som ble målt med et

Bruker VERTEX 80 spektrometer ved 1 bar. Et rent Si(100)-substrat ble benyttet som bakgrunnsreferanse. Frekvensområdet som ble målt var mellom 8000 og 0 cm^{-1} , men spektrene ble plottet fra 4000 cm^{-1} til 400 cm^{-1} fordi alle de interessante absorpsjonene lå i dette området. For bedre statistikk ble frekvensområdet skannet 64 ganger. For opptak av måledata ble programmet Opus 6.5 fra Bruker benyttet.

3.8 Elektriske målinger

Oppsettet for strøm-spenning-målingene er vist i **Figur 15**. Det ble påført dråper med gallium på filmene deponert på stålsubstrater og kobberteip ble festet på undersiden av substratene slik at en kontaktklype kunne festes til teipen. En ståltråd ble deretter senket ned med en posisjoneringskloss med skruer inntil tråden kom i kontakt med dråpen. En spenningskilde av typen 2635B SYSTEM SourceMeter fra Keithley ble så benyttet til å pålegge en spenning over kretsen som ble sveipet opp til et definert nivå, tilbake til 0, og ned til tilsvarende negativ spenningsverdi, og tilbake, i et sagtannmønster. Strømmen ble samtidig logget med programvaren Labview. Det ble først forsøkt å øke spenningen til lave verdier, som 0,1 V, før den gradvis ble økt opp til 10 eller 20 V. Elektrodearealet var 12,57 mm^2 for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet og 5,41 mm^2 for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet. De oppgitte resultatene er imidlertid omregnet til A/cm^2 og V/cm .

Målingene av de ferroelektriske egenskapene hadde samme oppsett, bortsett fra at en stråltråd ble satt i kontakt med kobberteipen istedet for en klype. Instrumentet som ble benyttet var en TF Analyzer 2000 fra aixACCT, som målte polarisasjon i filmen som funksjon av spenning. Det ble utført to typer målinger; en dynamisk, hvor spenningen ble endret kontinuerlig, og en statisk, hvor det ble lagt inn 0,5 s mellom hver endring i spenningen.



Figur 15: Skisse av oppsett for strøm-spenning-målinger.

3.9 Magnetisk måling

For den magnetiske målingen av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet ble det deponert film på nanopartikler av titandioksid med en kornstørrelse på ca. 25 nm (Degussa P25). TiO_2 -pulveret ble fordelt i et tynt lag, rundt 0,5 mm, utover en glassplate på $7,5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ og litt etanol ble dryppet over med pipette for å jevne ut laget. Etter at løsemiddelet hadde fordampet ble glassplaten med partikler ført inn i reaksjonskammeret. Etter deponering ble partiklene med film på skrapet av og en liten mengde ble overført til en gelatinkapsel som ble satt inn i instrumentet, som var av typen PPMS Model 6000 fra Quantum Design. PPMS står for Physical Property Measurement System. Magnetiseringen av prøven ble så målt som funksjon av temperatur ved et konstant magnetisk felt på 500 Oe.

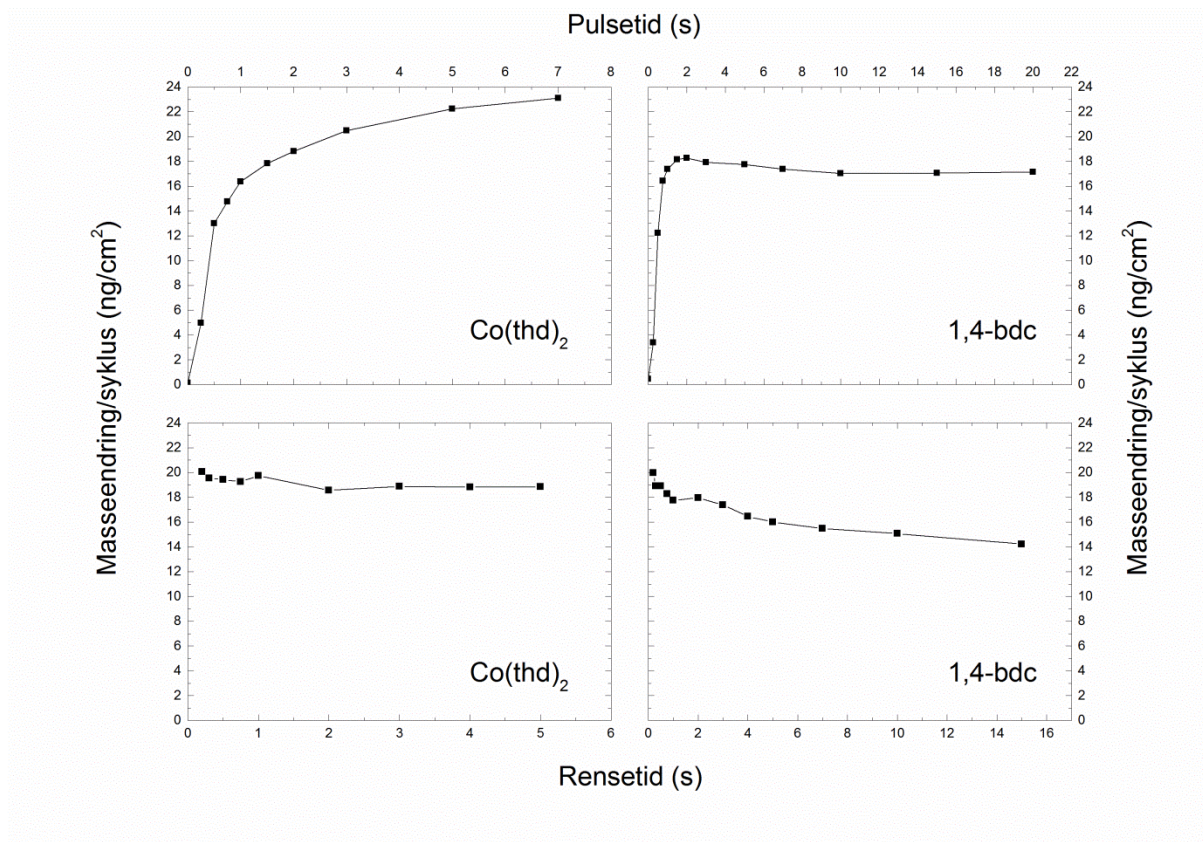
4 Resultater

Som nevnt innledningsvis var en stor del av hensikten med oppgaven å gjøre et systematisk studie av vekstforløpene til filmer av innskuddsmetallene kobolt og mangan, med reaktanter av varierende reaktivitet, her: karboksylsyre, alkohol, og vann. Dette gir opphav til seks forskjellige materialkombinasjoner. I tillegg var målet å karakterisere disse filmene med forskjellige metoder. Resultatene av dette arbeidet er presentert under, hvor hvert materialsystem behandles individuelt før hovedtrekkene blir sammenlignet i diskusjonsdelen.

4.1 Kobolt-systemene

4.1.1 Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet

Som en av de første oppgavene ved undersøkelse av et nytt materialsystem for ALD ble pulse- og rense-parametere for Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet bestemt, her ved bruk av QCM. Dette ble gjort ved å endre én parameter av gangen, mens resten ble holdt ved konstante verdier, som ble antatt å være innenfor et område for ALD-vekst. Masseendringene ble beregnet ut ifra frekvensendringen målt av QCM-krystallen i løpet av 20 sykluser. Disse beregningene var basert på tettheten og tykkelsen til en film deponert med samme parametere som ble brukt som referansebolker under QCM-analysen (prosedyren er beskrevet i seksjon 2.2). **Figur 16** viser variasjonen i masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet. Det oppnås metning når pulsetiden økes for både Co(thd)_2 og 1,4-bdc, samt at variasjonene i rensetiden ikke viser større tegn til CVD-vekst ved korte rensetider. På grunnlag av disse resultatene ble det bestemt at 3 s Co(thd)_2 -puls, 2 s Co(thd)_2 -rens, 2 s 1,4-bdc-puls og 1 s 1,4-bdc-rens skulle brukes for videre deponeringer av filmer.



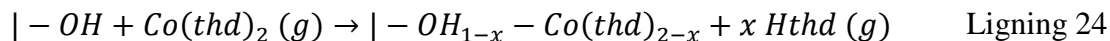
Figur 16: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Co(thd)_2 og 1,4-bdc ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Co(thd)_2 -puls/rens/1,4-bdc-puls/rens var 2,5 s/2 s/4 s/2 s.

QCM ble også benyttet til å analysere vekstdynamikken under lengre eksponeringer av de forskjellige forløperne (80 s Co(thd)_2 -puls / 60 s rens / 20 s 1,4-bdc-puls / 15 s rens).

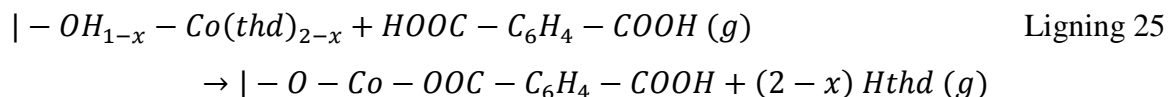
Figur 17 viser tre identiske sykluser, som hver er laget av et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. Det er tydelig at reaksjonen mellom Co(thd)_2 samt 1,4-bdc og overflaten er hurtig, samtidig som den etterlater fysisorbert materiale som fjernes under påfølgende renseperiode.

Formen på kurven kan forklares ved hjelp av følgende reaksjonsligninger.

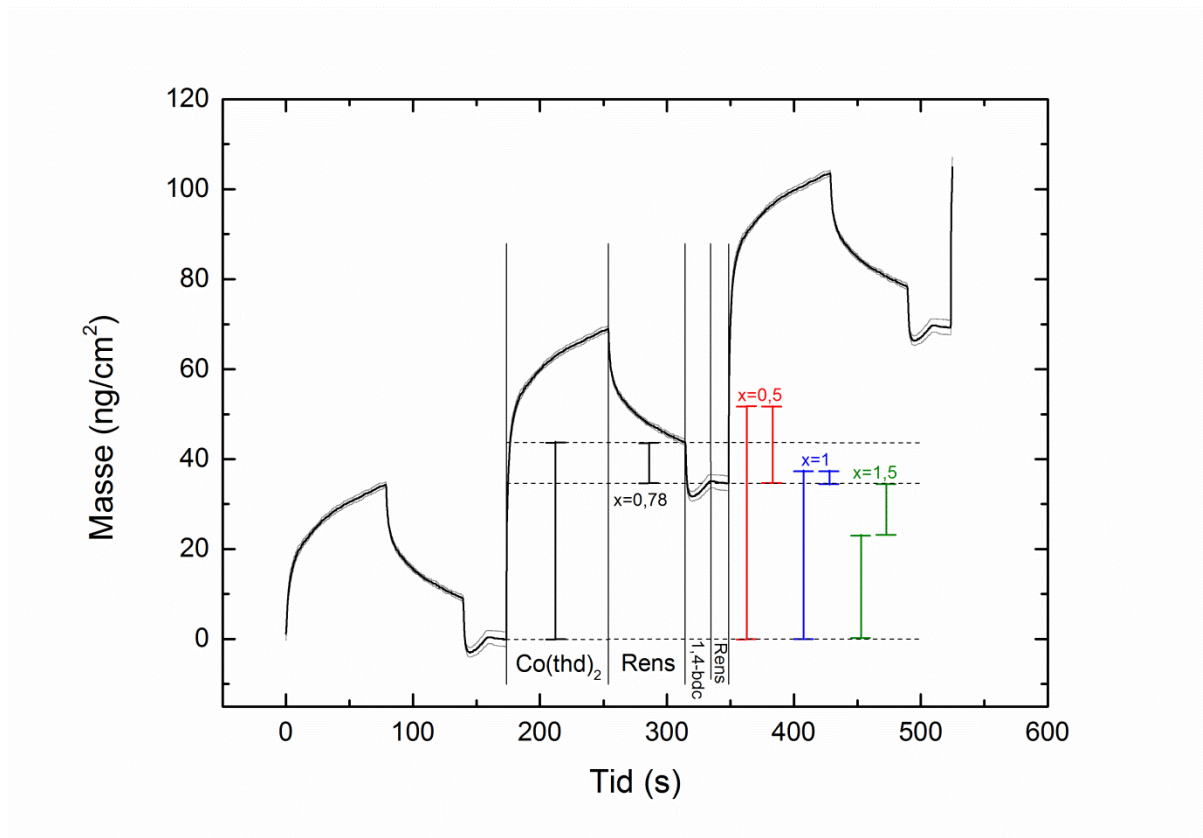
Ved pulsing av Co(thd)_2 :



Ved pulsing av 1,4-bdc:

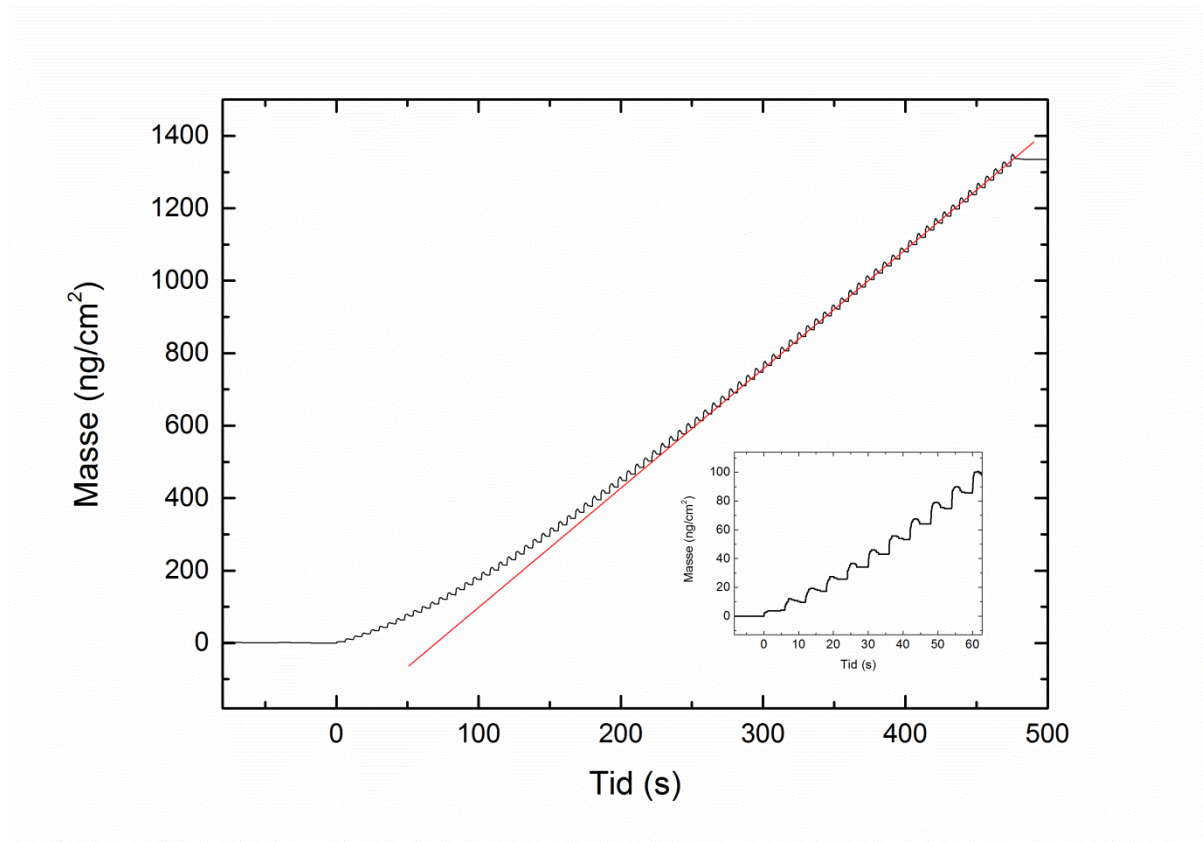


Her er x antall thd-ligander per Co(thd)_2 -kompleks som statistisk reagerer med overflaten og desorberer når denne forløperen pulses inn i reaksjonskammeret. I **Figur 17** er det vist hvordan masseendringene for de to halvdelene av syklusen (Co(thd)_2 -puls pluss rens og 1,4-bdc-puls pluss rens) ville vært for forskjellige verdier av x . En tilpasning til det eksperimentelle forholdet mellom disse to masseendringene gav $x = 0,78$. Det vil si 78 % av Co(thd)_2 -kompleksene mister én thd-ligand ved reaksjon med overflaten, mens resten beholder begge ligandene i første omgang. Det må imidlertid nevnes at det ble gjort flere lignende forsøk og disse gav forskjellige verdier for x ; mellom $x = 0,04$ og $1,13$ (en alternativ figur er vist i Appendix sammen med en graf som viser forholdet mellom de to masseendringene som funksjon av x). Det er derfor forbundet en viss usikkerhet med disse resultatene, noe som er nærmere beskrevet i diskusjonsdelen.



Figur 17: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Co}(\text{thd})_2 + 1,4\text{-bdc}$: $\text{Co}(\text{thd})_2/\text{rens}/1,4\text{-bdc}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 24 og 25 og x er vist i figuren.

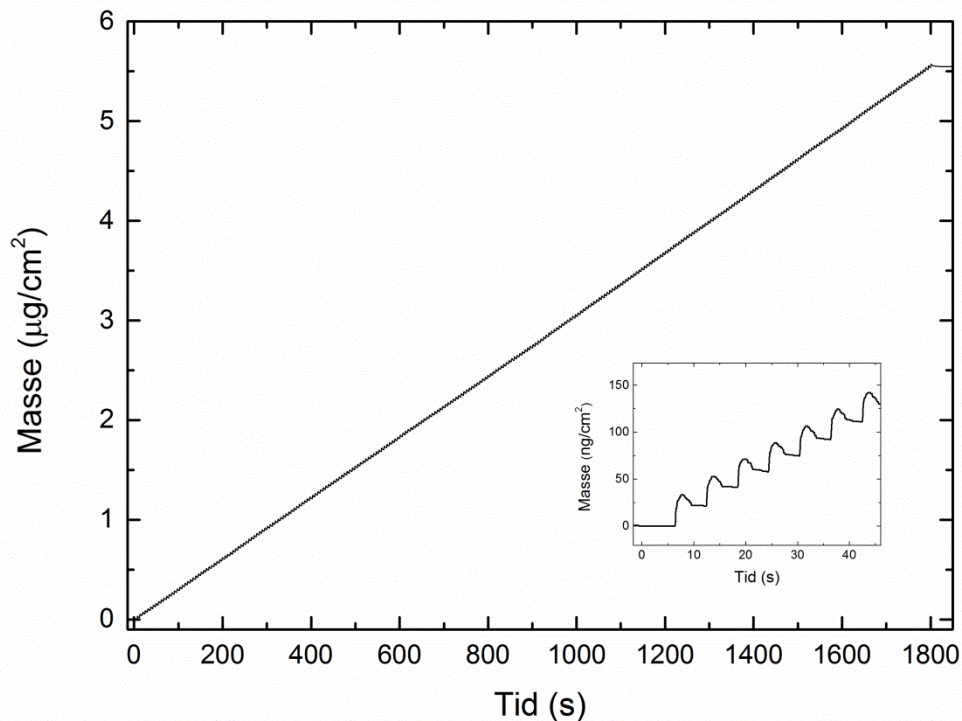
Siden ALD er en kjemisk prosess som er avhengig av aktive reaktanter på en overflate, så er det av interesse å undersøke hvordan filmen gror på underlag som er kjemisk svært forskjellig fra den selv. En ubrukt QCM-sensor har elektroder av gull og veksten av hybridmaterialet på en slik gulloverflate ble undersøkt ved å la den første sekvensen med film som ble avsatt på overflaten være hybridmaterialet. Deponeringssekvensen som ble brukt bestod av 1,5 s / 1 s / 3 s / 0,5 s $\text{Co}(\text{thd})_2$ / rens / 1,4-bdc / rens. Endringen i masse på krystallen som funksjon av tid viser en tiltagende vekst i løpet av de første 40 syklusene inntil en stabil vekstrate ble oppnådd, **Figur 18**.



Figur 18: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for en deponering av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet direkte på ren gulloverflate. Deponeringssekvensen var 1,5 s/ 1 s/ 3 s/ 0,5 s $\text{Co}(\text{thd})_2$ / rens / 1,4-bdc / rens. Starten av deponeringen er vist i utsnittet.

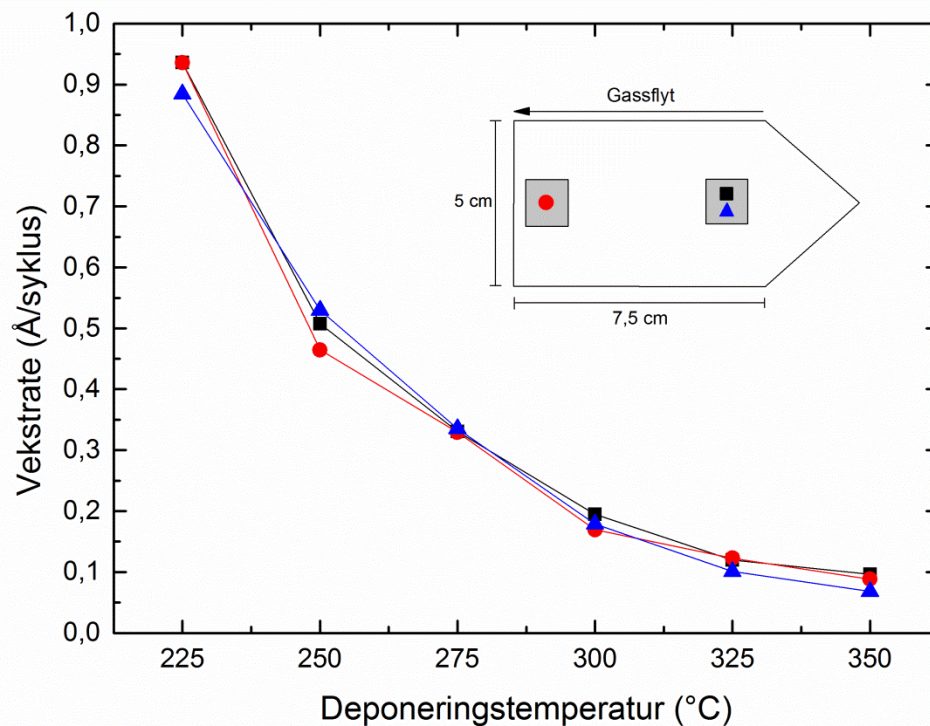
Et lignende forsøk ble også gjort på en sensor som hadde et tykkere lag av det samme hybridmaterialet på overflaten som sammenligning. Dette forsøket viser ingen tegn til redusert vekst i starten av deponeringen, samt at vekstraten er konstant over hele

intervallet på 300 sykluser, **Figur 19**.



Figur 19: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for en deponering med 300 sykluser i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet som ble avsatt på et grunnlag av det samme materialet. Deponeringssekvensen var 1,5 s/ 1 s/ 3 s/ 0,5 s $\text{Co}(\text{thd})_2$ / rens / 1,4-bdc / rens. Starten av deponeringen er vist i utsnittet.

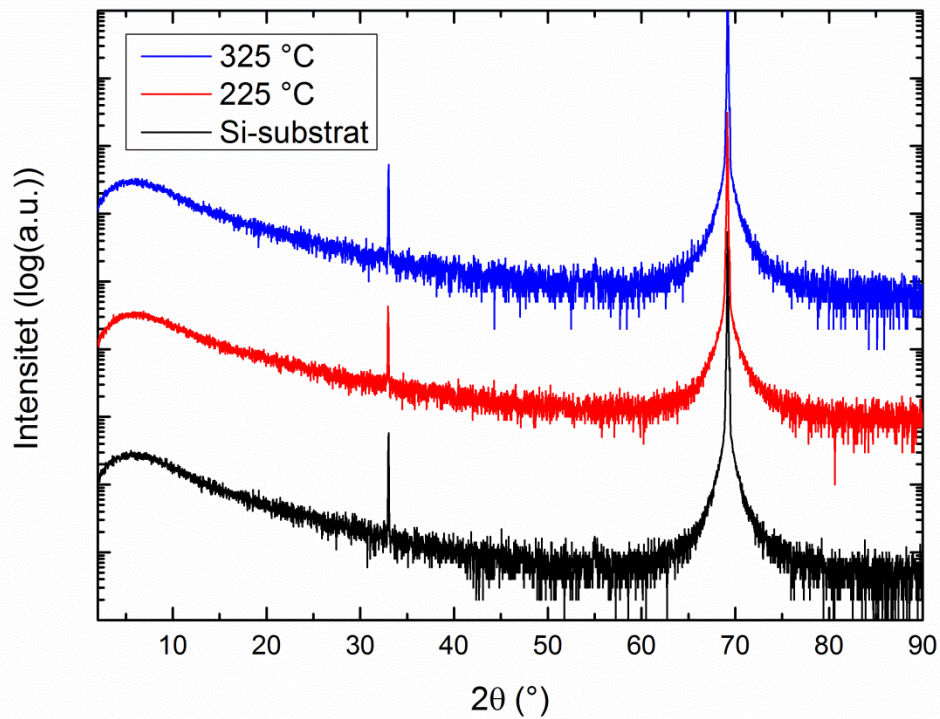
Basert på de innledende forsøkene med QCM-analyse ble en prosess bestående av 3 s/ 2 s/ 1 s $\text{Co}(\text{thd})_2$ / rens / 1,4-bdc / rens valgt for resten av forsøkene. Vekstraten som funksjon av deponeringstemperatur ble bestemt ut fra tykkelsen til en film deponert med 600 sykluser målt med spektroskopisk ellipsometri og XRR, **Figur 20**. Begge målemetodene viser tilsvarende tykkelser, og en vekstrate som avtar med økende deponeringstemperatur. Selv gjennom hele temperaturintervallet var tykkelsesgradientene små.



Figur 20: Vekstrate som funksjon av deponeringstemperatur for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet på Si(100)-substrat, beregnet med både spektroskopisk ellipsometri (kvadrater og sirkler) og XRR (triangler). Tegningen viser skjematisk hvordan substratene ble plassert i reaksjonskammeret og hvor de forskjellige målingene ble gjort. Alle filmene ble deponert med 600 sykluser, hvor hver syklus bestod av 3 s / 2 s / 2 s / 1 s $\text{Co}(\text{thd})_2$ / rens / 1,4-bdc / rens.

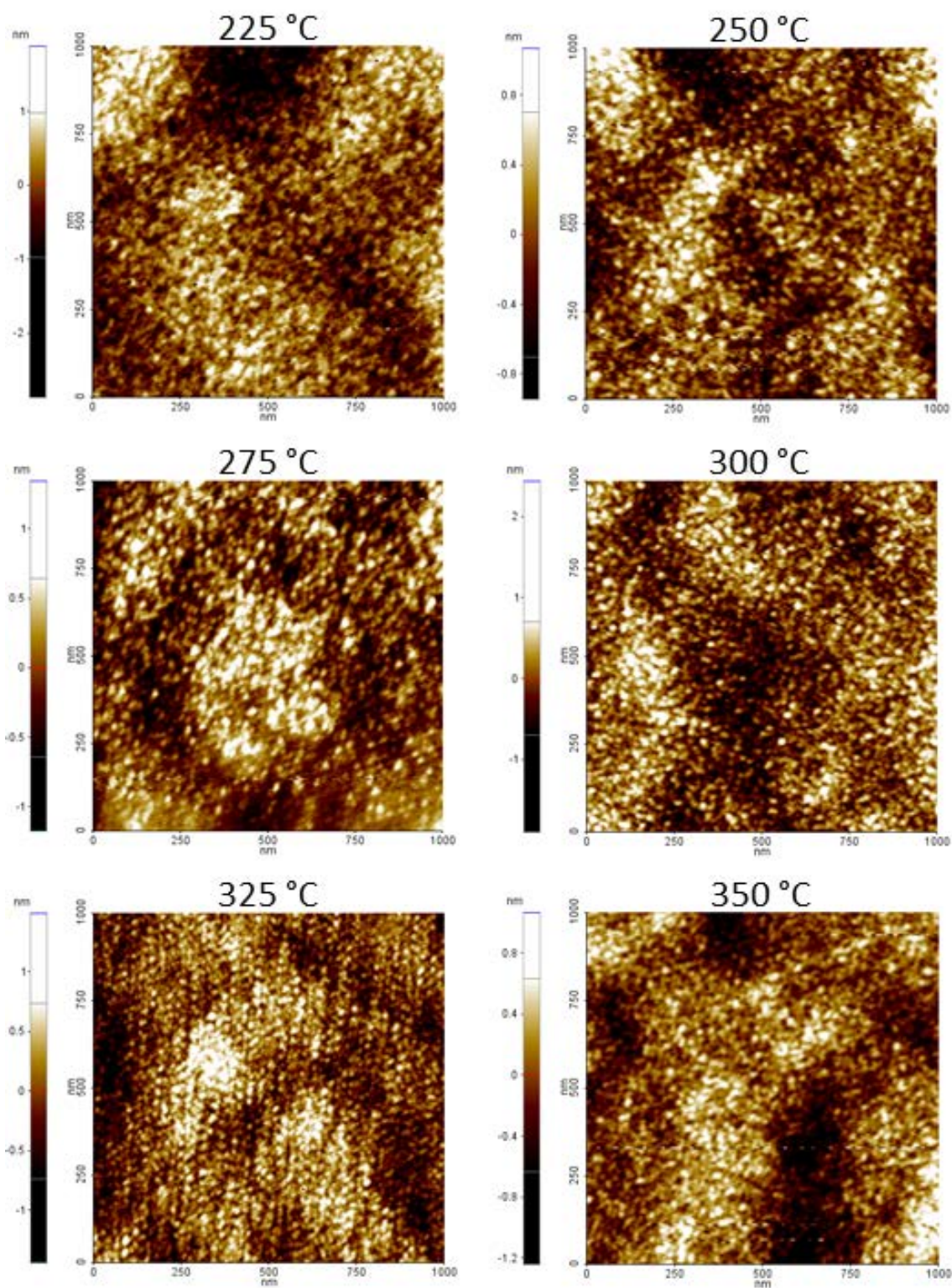
Det ble deponert to filmer med samme deponeringssekvens som over ved 225 °C på substrat av rustfritt stål. Disse hadde vekstrater på henholdsvis 0,88 og 0,96 Å/syklus.

Eventuell krystallisering av filmene ble undersøkt med XRD for filmer deponert ved 225 og 325 °C, **Figur 21**. Det ble ikke detektert andre krystallinske faser enn de som kommer av Si(100)-substratet.

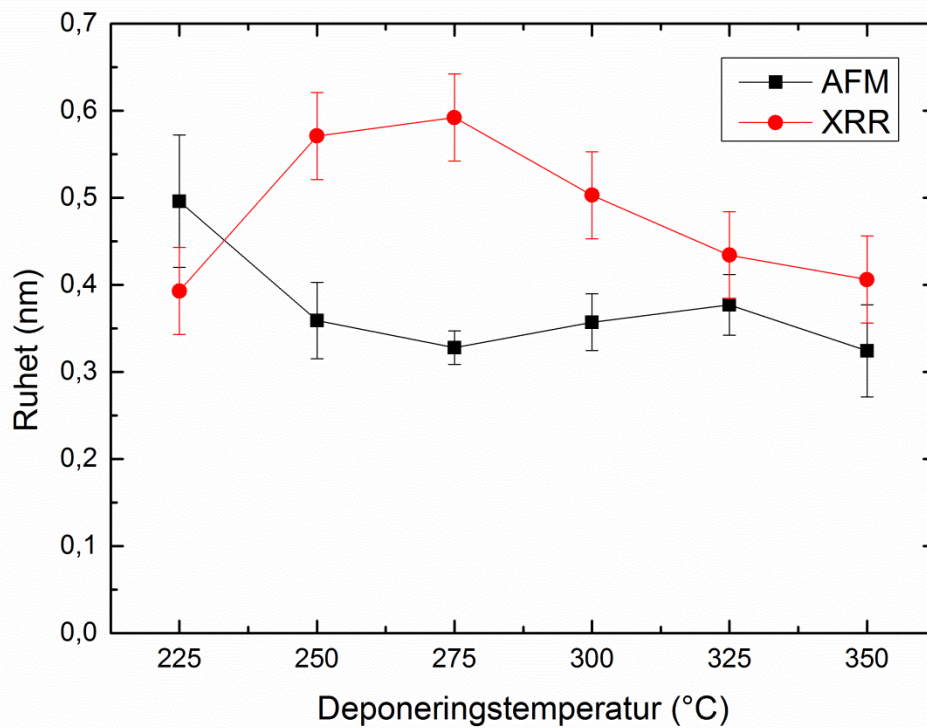


Figur 21: θ - 2θ -diffraktogram av to filmer i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet, deponert ved henholdsvis 225 og 325 °C. Et diffraktogram av Si(100)-substrat er vist som referanse.

Topografien til filmene deponert ved forskjellige temperaturer ble bestemt ved hjelp av AFM og viser meget flate filmer, **Figur 22**. Overflateruheten ble bestemt ved AFM og XRR og begge viser verdier i intervallet 0,3 – 0,6 nm, **Figur 23**. Det ble også utført en AFM-måling av en 167 nm tykk film deponert ved 225 °C som viste en ruhet på 0,72 nm.

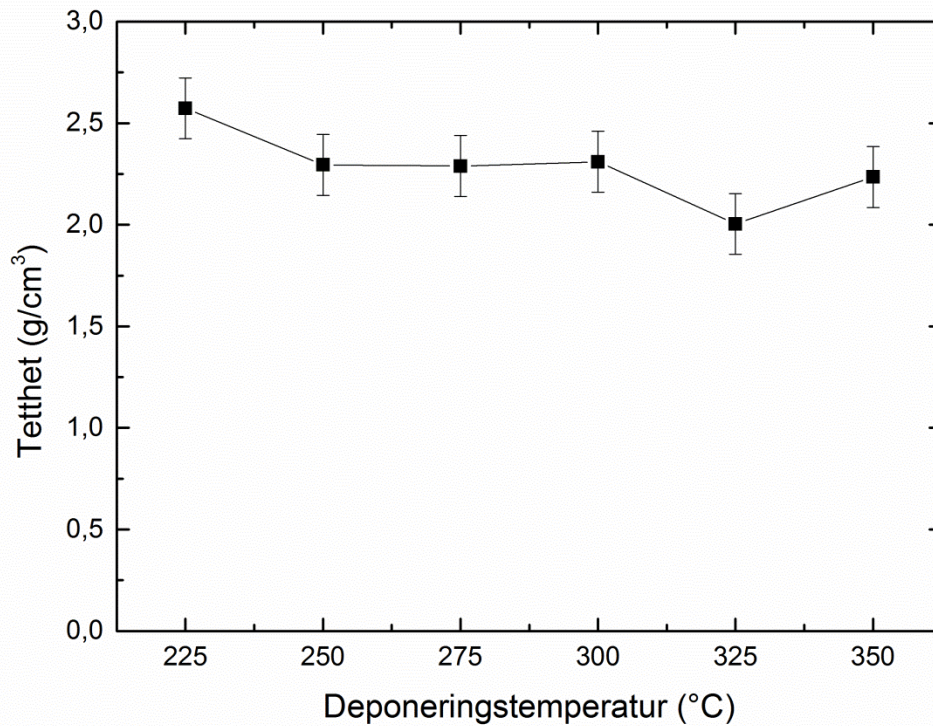


Figur 22: Topografien til filmer av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet deponert ved forskjellige temperaturer målt med AFM. Tykkelsene er de samme som vist i Figur 20.



Figur 23: Ruhet målt med AFM og XRR som funksjon av deponeringstemperatur for Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet. Beregningene av standardavvikene for AFM-målingene er forklart i teoridelen (seksjon 2.5, ligning 10). Usikkerheten for XRR-målingene kan bli anslått til ca. 0,05 nm, basert på erfaring med tilpasning.

Tettheten til filmene ble målt med XRR, **Figur 24**, og er mellom 2,0 og 2,6 g/cm³ med noe reduksjon i tetthet for økende deponeringstemperatur.



Figur 24: Tetthet som funksjon av deponeringstemperatur for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet. Usikkerheten kan bli anslått til ca. $0,15 \text{ g/cm}^3$, basert på erfaring med tilpasning.

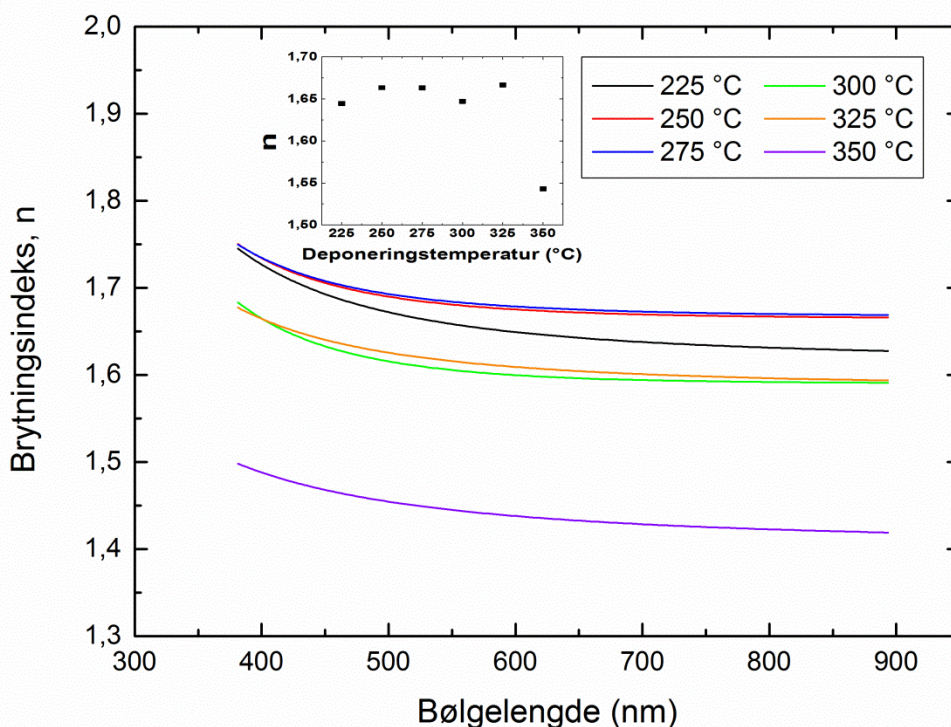
Tettheten av Co-atomer i materialet ble bestemt ved hjelp av XRF for en film som ble deponert ved 225°C . Analysen ble utført ved å anta at filmen bestod av Co_3O_4 for å beregne mengde av Co_3O_4 per areal (gitt til 142 mg/m^2). Dette ble så omregnet til mengde Co per volum ved hjelp av tykkelsen til filmen bestemt med ellipsometri. 142

$$\text{mg/m}^2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ tilsvarer } \frac{142 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2}}{240,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,897 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 5,897 \cdot 10^{-22} \frac{\text{mol}}{\text{nm}^2} = 355,12 \frac{\text{Co}_3\text{O}_4}{\text{nm}^2}.$$

$$\text{Tykkelsen var } 165,2 \text{ nm, som gir en tetthet av Co-atomer på } \frac{355,12 \frac{\text{Co}_3\text{O}_4}{\text{nm}^2}}{165,2 \text{ nm}} \cdot 3 \frac{\text{Co-atomer}}{\text{Co}_3\text{O}_4} = 6,45 \frac{\text{Co-atomer}}{\text{nm}^3}.$$

Optiske egenskaper

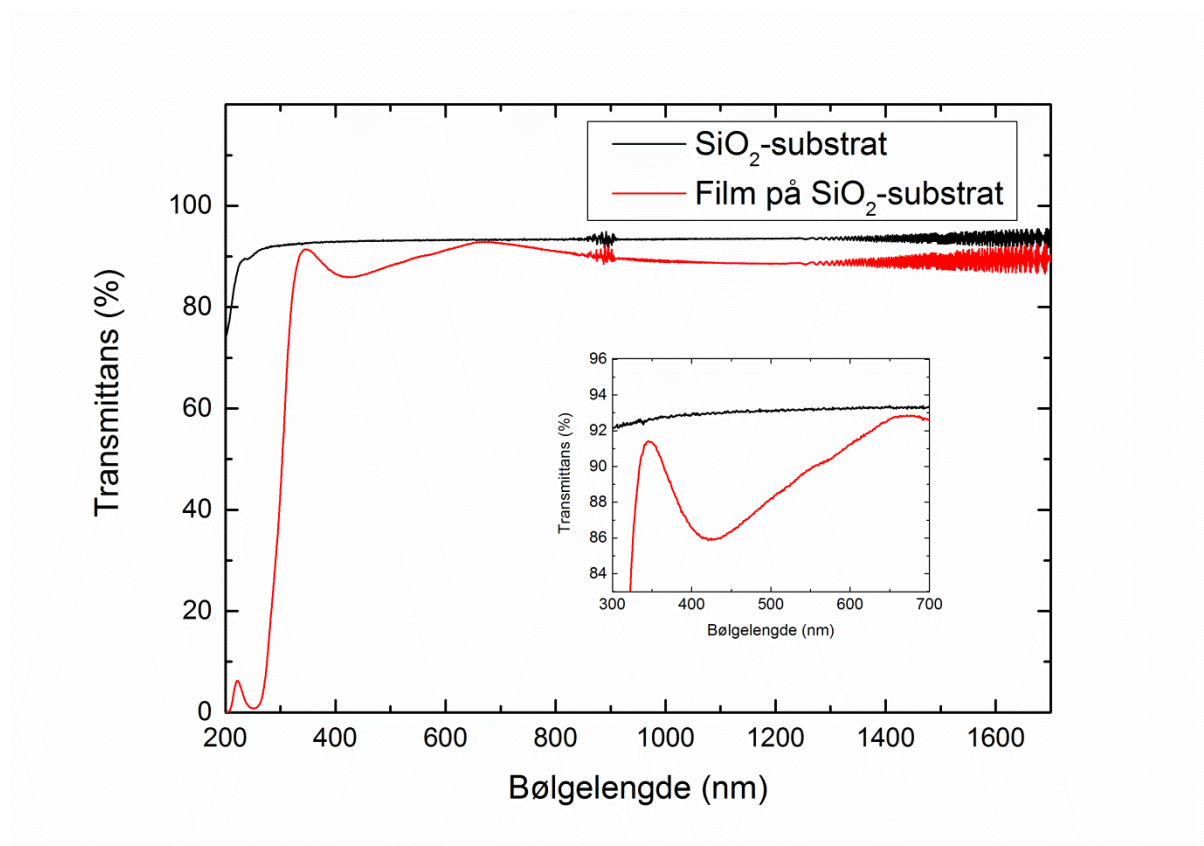
Brytningsindeksen, n , ble beregnet ved hjelp av spektroskopisk ellipsometri som funksjon av bølgelengde og deponeringstemperatur ved å tilpasse dataene til en Cauchy-funksjon, **Figur 25**. Verdiene befinner seg i intervallet 1,40 – 1,75 og det er ingen klar trend med hensyn på deponeringstemperaturen. Det ble ikke oppnådd bedre tilpasning ved å inkludere muligheter for absorpsjon i de optiske modellene.



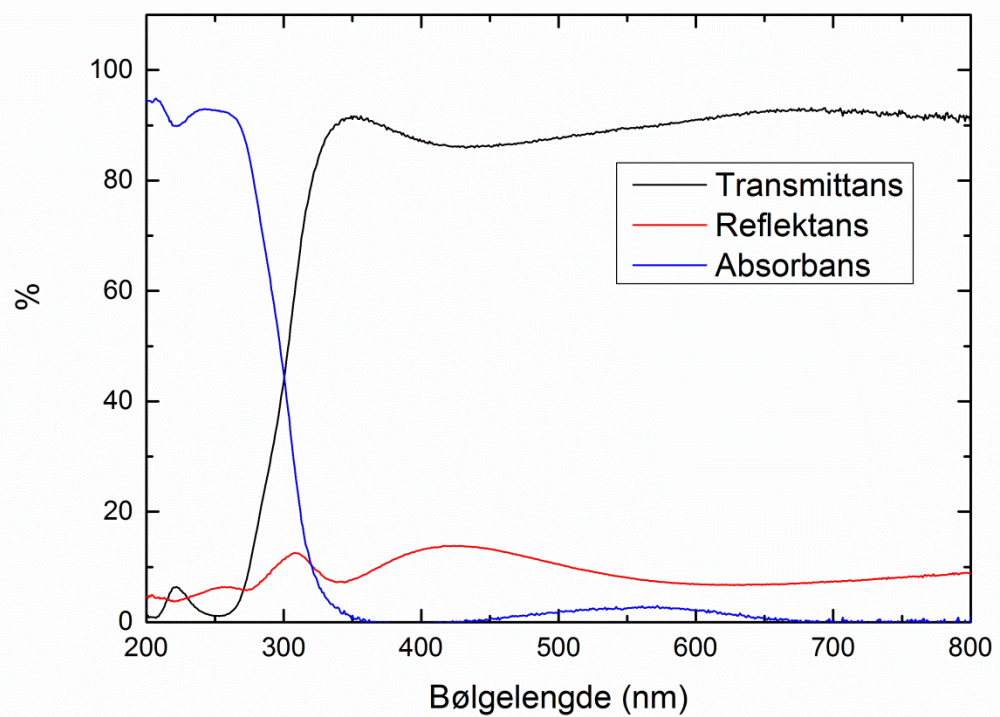
Figur 25: Brytningsindeks, n , som funksjon av bølgelengde for filmene som ble deponert ved forskjellige temperaturer i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet. Verdiene er beregnet med spektroskopisk ellipsometri og tilpasning til en Cauchy-funksjon. Innsettet viser n som funksjon av deponeringstemperatur ved 632,8 nm bølgelengde.

Transmittansen til en film deponert ved 225 °C på amorf SiO_2 ble undersøkt med UV-Vis-NIR-spektroskopi, **Figur 26**. Det er minima i transmittansen ved bølgelengde på både 250 og 420 nm, men det sistnevnte minimumet ligner mer på en effekt av

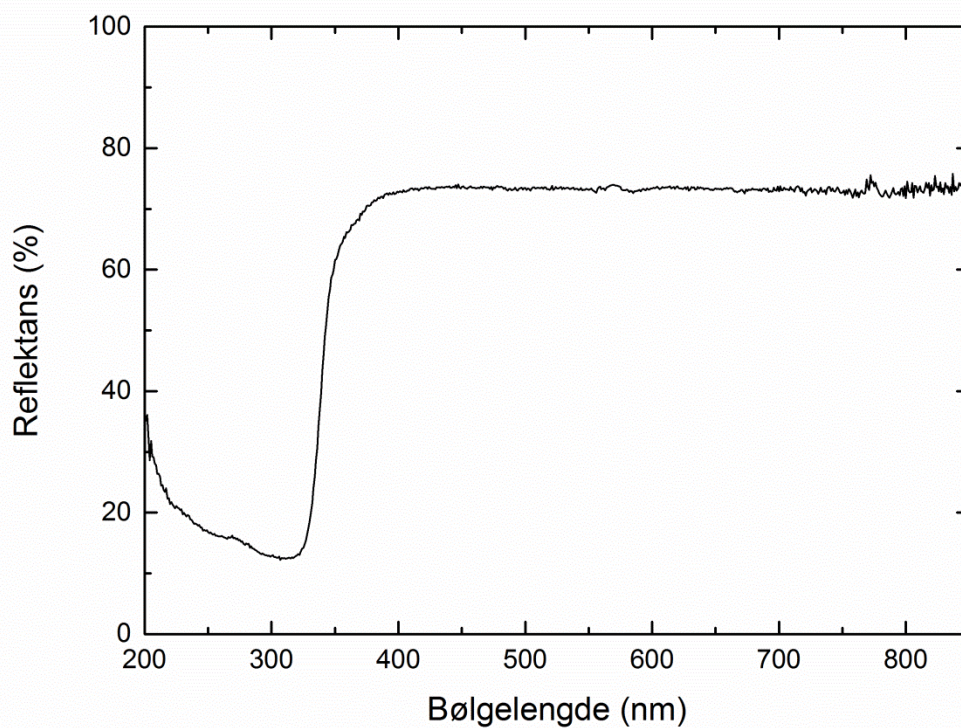
interferens på grunn av forskjell i brytningsindeks mellom filmen og substratet enn en absorpsjon. Det er likevel et tilsynelatende lite avvik fra en jevn interferenssvingning i området 500 – 600 nm. Dette ble undersøkt nærmere ved å gjøre en ny måling med en integrerende sfære av både transmittans og reflektans, slik at absorpsjonen kunne regnes ut med formelen $A = 100 \% - T - R$, hvor A er absorpsjon, T er transmittans og R er reflektans, gitt i %. **Figur 27** viser at det er en svak og bred absorpsjon med toppunkt ved 565 nm. Bidraget fra den aromatiske syren i denne målingen ble undersøkt ved å utføre en måling av totalreflektansen til 1,4-bdc i et kapillær, **Figur 28**. I området ved 565 nm, hvor filmen absorberte, er det ingen tegn til absorpsjon (reflektansen er flat). Dette indikerer at Co-atomene er ansvarlige for denne svake absorpsjonen. For en tilsvarende sammenligning ble det utført en transmittans-reflektans-måling av en Co_3O_4 -film deponert ved 200 °C. **Figur 29** viser at absorpsjonen er ganske kraftig i hele det synlige spekteret, og har et lokalt maksimum ved 690 nm.



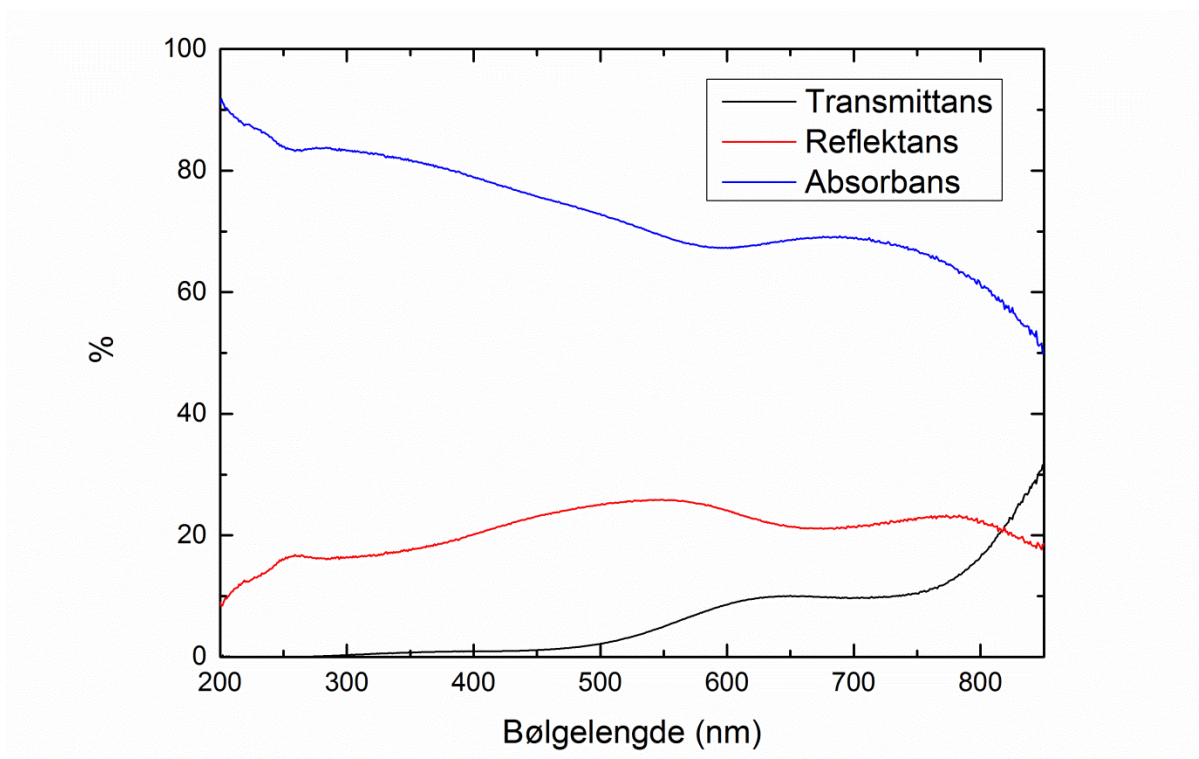
Figur 26: UV-Vis-NIR-spektroskopisk måling av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet. En måling av substratet er lagt ved som referanse. Utsnitt av området 300 – 700 nm er vist i innsettet.



Figur 27: UV-Vis-spektroskopiske målinger av Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet ved bruk av integrerende sfære.

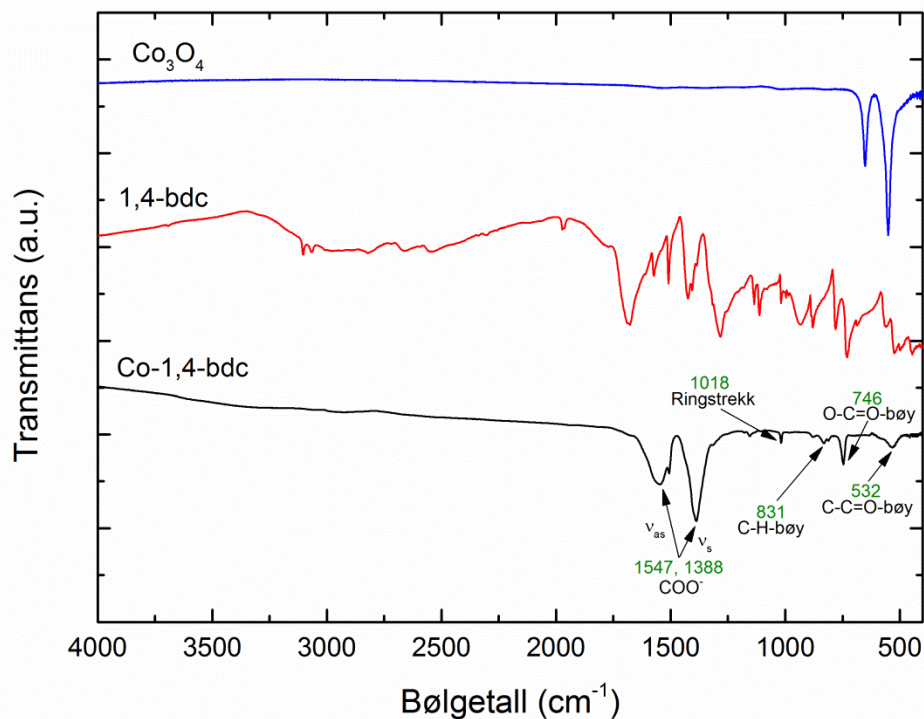


Figur 28: UV-Vis-spektroskopisk måling av totalreflektansen til 1,4-bdc i et kapillær.



Figur 29: UV-Vis-spektroskopisk måling av en Co_3O_4 -film ved bruk av integrerende sfære. Filmen er deponert med $\text{Co}(\text{thd})_2$ og ozon på amorft SiO_2 -substrat ved 200°C .

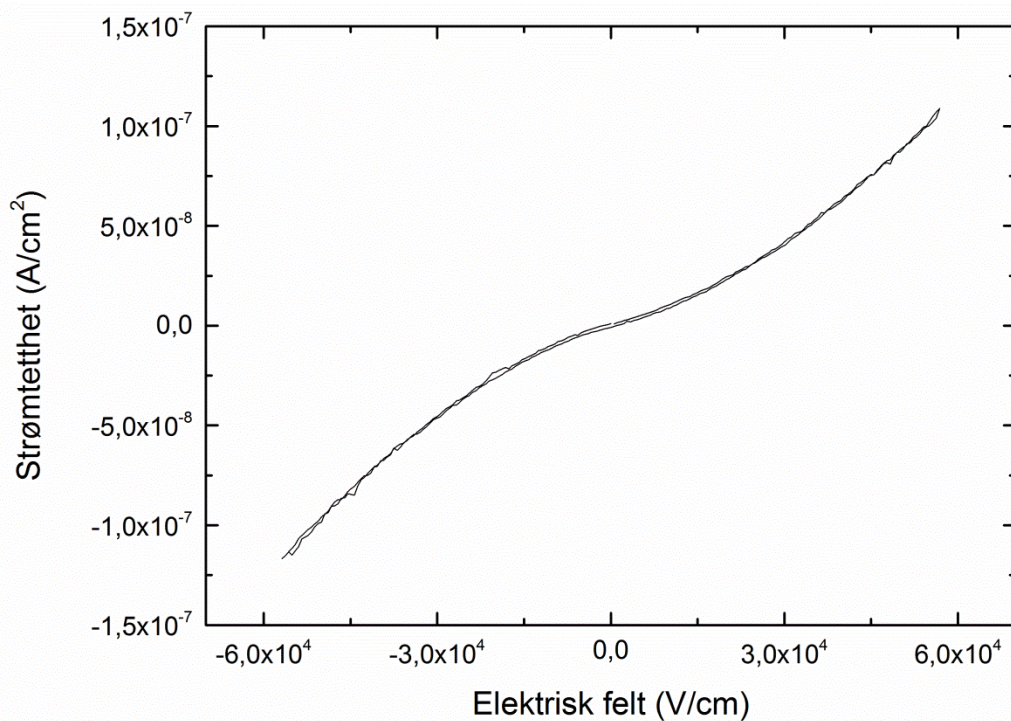
FTIR-spektroskopi ble utført for å få mer informasjon om de kjemiske bindingene i filmen, sammenlignet med målinger av 1,4-bdc i KBr-skive og Co_3O_4 deponert på Si(100)-substrat, **Figur 30**. Selv om det finnes likheter mellom spektrene til Co-1,4-bdc-filmen og rent pulver av 1,4-bdc er det også forskjeller. Det brede absorpsjonsbåndet mellom ca. 3350 og 2300 cm^{-1} i spektret til 1,4-bdc, som kan tilskrives $-\text{OH}$ -strekk (i kombinasjon med andre vibrasjoner), er forsvunnet i spektret til hybridfilmen. Dette indikerer at mesteparten av $-\text{OH}$ -gruppene i 1,4-bdc har reagert. De kraftigste absorpsjonene i hybridsystemet finnes ved 1547 og 1388 cm^{-1} . Disse kan tilskrives henholdsvis antisymmetriske og symmetriske strekkmoduser av karboksylatgrupper.



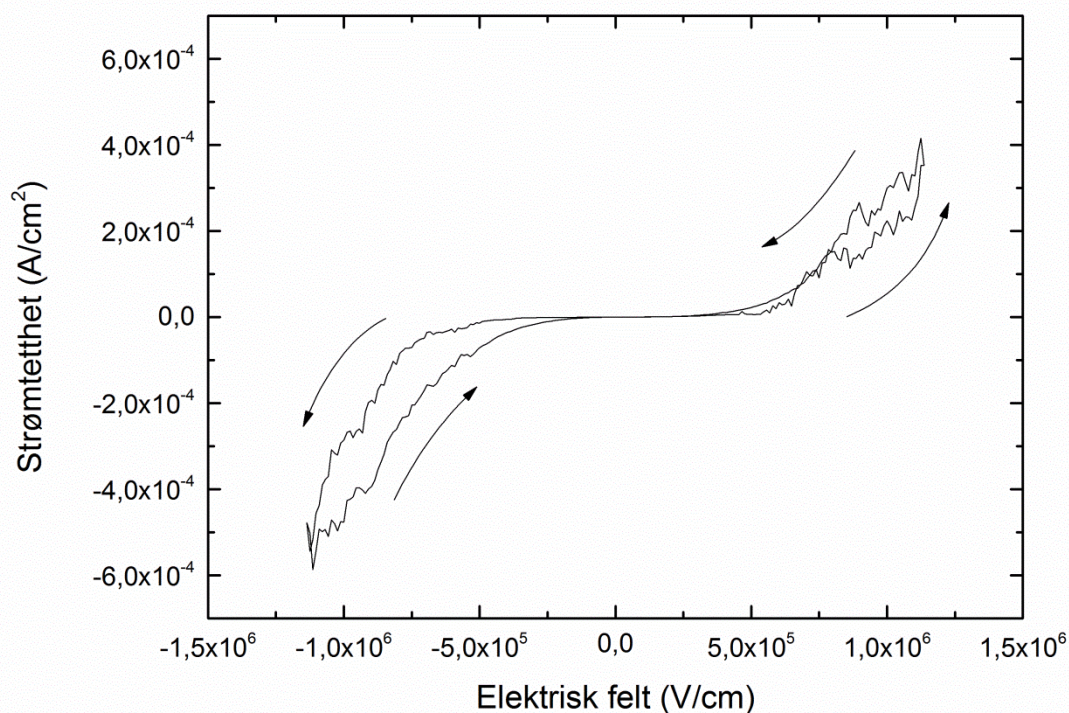
Figur 30: FTIR-spektrum av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet deponert ved 225 °C. Spektre av 1,4-bdc (sammenpresset i KBr-skive) og en tynnfilm av Co_3O_4 deponert med $\text{Co}(\text{thd})_2$ og ozon ved 200 °C er vist som referanse.

Elektriske egenskaper

De elektriske egenskapene ble undersøkt med strøm-spenning (I-V)-målinger med en elektrode på hver side av filmen, se **Figur 15** for oppsettet. **Figur 31** viser at kurven er tilnærmet lineær for spenninger inntil ± 1 V (omregnet for sammenligning med andre systemer), men at den har antydning til eksponensiell vekst. **Figur 32** viser for samme film og elektrode at kurven har en eksponensiell form for spenninger inntil ± 20 V og at det oppstår en hystereseeffekt selv om målingen er utført med 1 s ventetid mellom hvert målepunkt. Verdiene i begge grafene er omregnet til strømtetthet og elektrisk felt ut ifra arealet til elektroden og tykkelsen til filmen.



Figur 31: Strøm-spenning-karakteristikk av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet ved bruk av elektroder av gallium (topp) og stål (substrat).

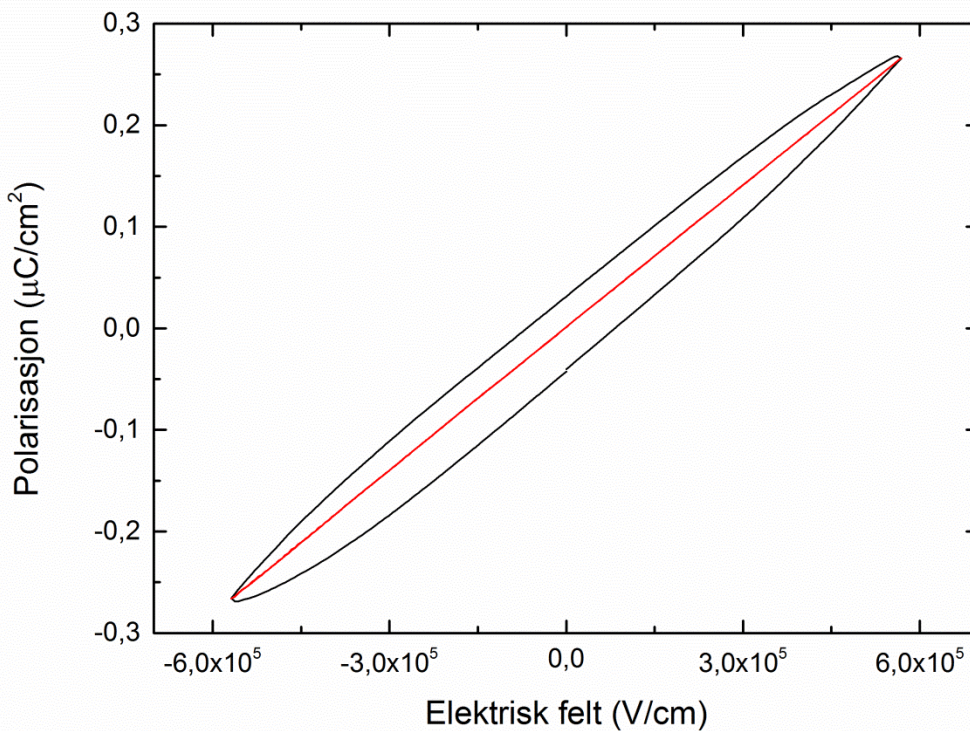


Figur 32: Strøm-spenning-karakteristikk av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet ved bruk av elektroder av gallium (topp) og stål (substrat). Målingen ble utført med 1 s ekstra ventetid mellom hvert målepunkt. Pilene viser forløpet til strømmen.

Polarisasjonen i filmen som funksjon av spenning ble undersøkt med både dynamisk og statisk måling ved hjelp av ferroelektrisk målingsutstyr og samme elektrodeoppsett som for strømmålingene. Verdiene ble på samme måte som over beregnet ut ifra arealet til elektroden og tykkelsen til filmen. **Figur 33** viser at hysterekurven forsvinner når målepunktene separeres med 0,5 s.

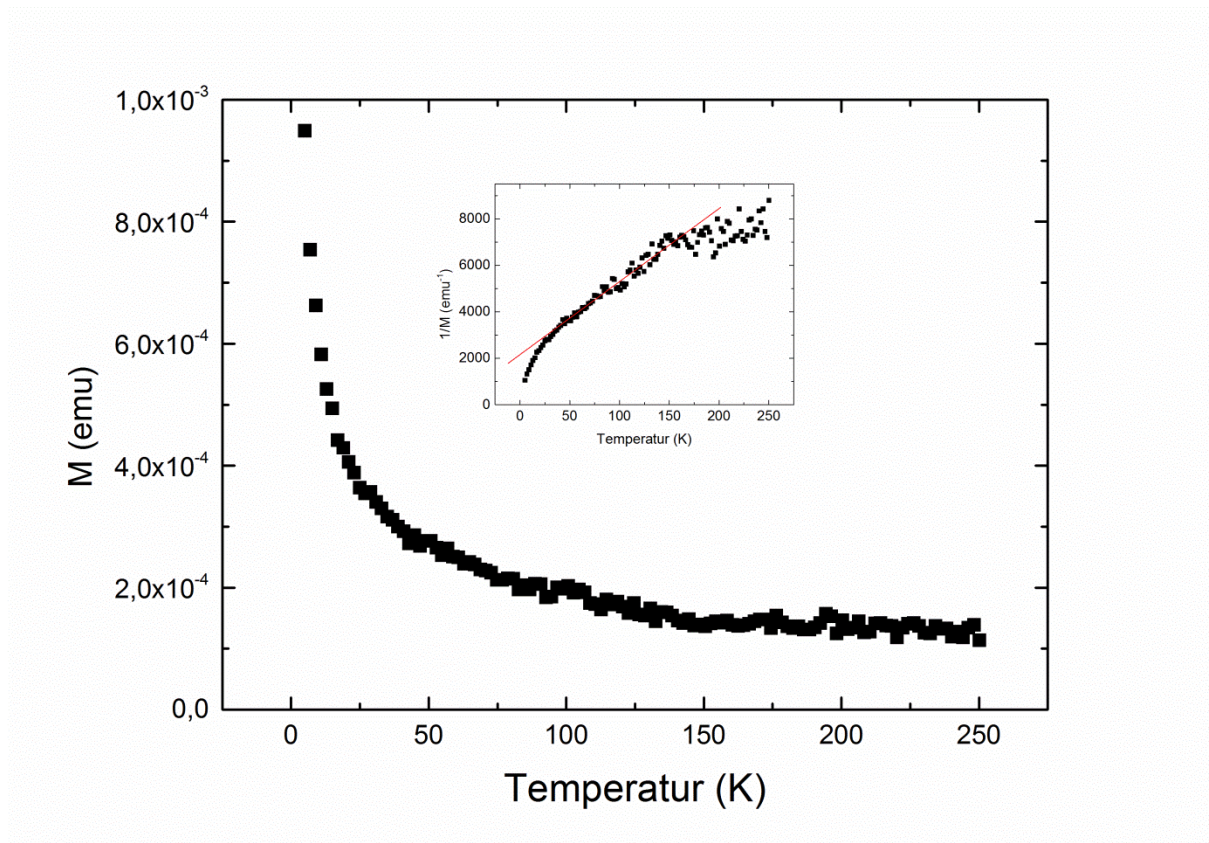
Den dielektriske konstanten, ϵ_r , til filmen kan regnes ut:

$$\frac{2,66 \times 10^{-7} \frac{C}{cm^2}}{5,68 \times 10^5 \frac{V}{cm}} = 8,854 \times 10^{-12} \frac{C}{Vm} \epsilon_r \Rightarrow \epsilon_r = 5,289$$



Figur 33: Polarisasjon per cm^2 som funksjon av påsatt ytre elektrisk felt for $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet. Elektrodene er gallium (topp) og stål (substrat). Den statiske målingen ble utført med 0,5 s mellom hvert målepunkt (rød).

Magnetiseringen av filmen på TiO_2 -partikler ble målt som funksjon av temperatur med PPMS, **Figur 34**. Grafen for $1/M$ mot T viser en tilnærmet lineær avhengighet som kan ekstrapoleres til en negativ temperatur.

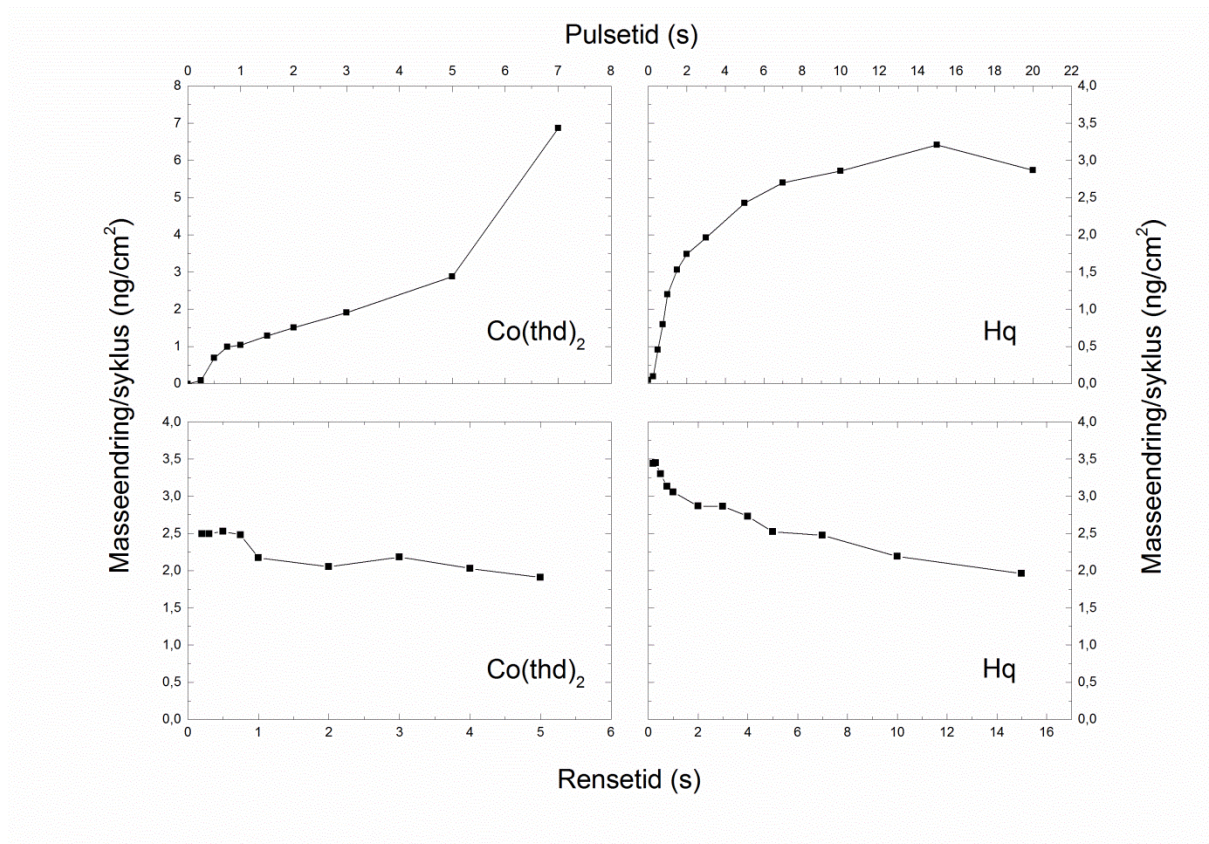


Figur 34: Magnetisering som funksjon av temperatur av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet deponert på nanopartikler av TiO_2 . Filmene er ca. 160 nm tykk. Det pålagte feltet ble holdt konstant ved 500 Oe. Innsettet viser samme måling som $1/M$ mot T og en rett linje for å vise ekstrapoleringen til negativ temperatur.

4.1.2 $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet

På samme måte som for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet ble pulse- og renseparametere for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet bestemt ved bruk av QCM. I **Figur 35** er det vist hvordan masseendringen per syklus endrer seg som funksjon av pulse- og rensetider for $\text{Co}(\text{thd})_2$ og Hq. Masseendringen fortsetter tilsynelatende å stige når $\text{Co}(\text{thd})_2$ -pulsetiden økes, men det oppnås metning for økende Hq-pulsetid. Variasjonene i rensetiden viser ikke tydelige tegn til CVD-vekst ved korte rensetider. På grunnlag av disse resultatene ble det

bestemt at 4 s Co(thd)_2 -puls, 2 s Co(thd)_2 -rens, 10 s Hq-puls og 5 s Hq-rens skulle brukes for videre deponeringer av filmer.

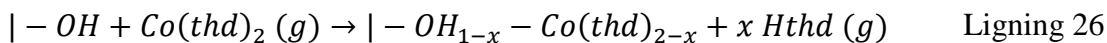


Figur 35: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Co(thd)_2 og Hq ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Co(thd)_2 -puls/rens/Hq-puls/rens var 2,5 s/2 s/4 s/2 s.

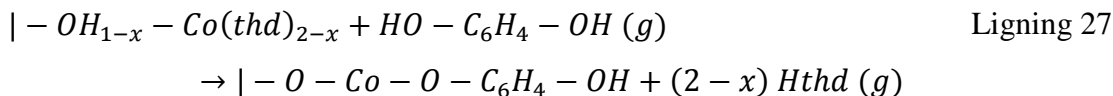
Analysen av vekstdynamikken ved lengre eksponeringer av forløperne er vist i **Figur 36**. Reaksjonene under forløperpulsene er hurtige og en tydelig mengde fysisorbert materiale fjernes ved renseperiodene.

Formen på kurven kan forklares ved hjelp av følgende reaksjonsligninger.

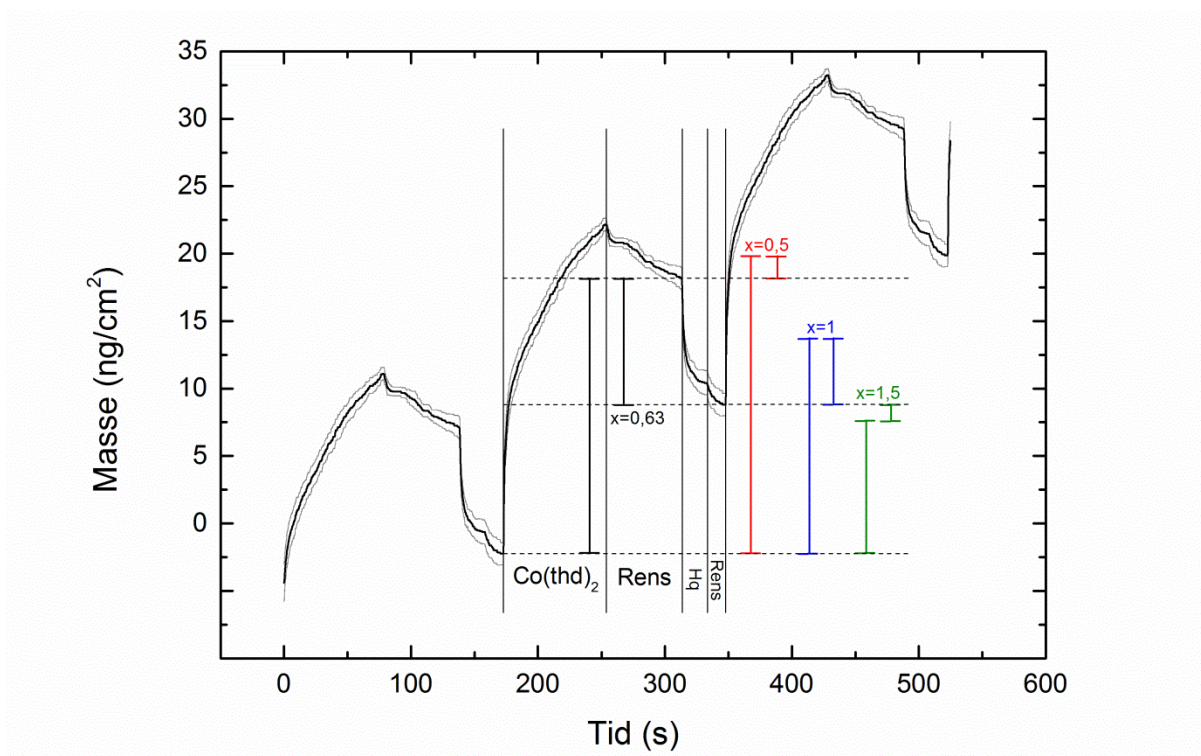
Ved pulsing av Co(thd)_2 :



Ved pulsing av Hq:

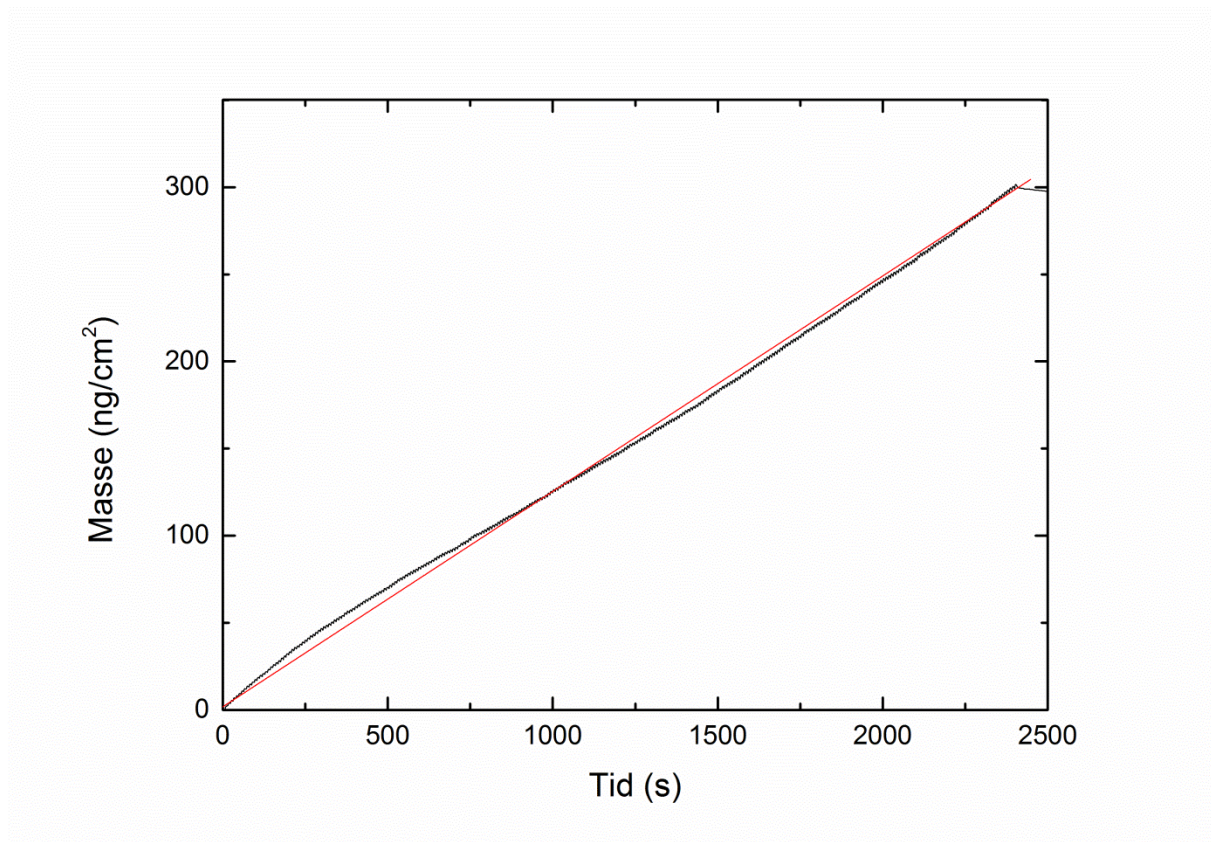


Figur 36 viser at en tilpasning til det eksperimentelle forholdet mellom masseendringene under de to halvpartene av deponerignssyklusen gav $x = 0,63$. Det vil si 63 % av $Co(thd)_2$ -kompleksene mister én thd-ligand ved reaksjon med overflaten, mens resten beholder begge ligandene i første omgang (det finnes en usikkerhet forbundet med beregning av x , se over for $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet og i diskusjonsdelen).



Figur 36: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $Co(thd)_2 + Hq$: $Co(thd)_2$ /rens/Hq/rens = 80 s/60 s/20 s/15 s. De tre viste syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 26 og 27 og x er vist i figuren.

Stabiliteten til veksten av materialet ble også undersøkt med QCM ved å logge endringene i masse gjennom 300 sykluser med vekst. **Figur 37** viser at veksten ikke er helt stabil, men følger en tilnærmet lineær økning totalt sett.



Figur 37: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for en deponering med 300 sykluser i $\text{Co(thd)}_2\text{-Hq}$ -systemet som ble avsatt på et grunnlag av det samme materialet. Deponeringssekvensen var 3 s / 2 s / 2 s / 1 s Co(thd)_2 / rens / Hq / rens. En rett linje (rød) er satt inn som referanse.

Filmer deponert ved 225 °C ble forsøkt målt med ellipsometri for å bestemme tykkelsen, men det viste seg vanskelig å tilpasse dataene med en Cauchy-funksjon. I disse tilfellene ble det derfor brukt en oscillatormodell for tilpasningen. Alle filmene hadde også tydelige tykkelsesgradienter og en klar lilla farge. I **Tabell 4** er vekstraten midt i reaksjonskammeret samt MSE-verdien (mean square error) listet opp for noen filmer i $\text{Co(thd)}_2\text{-Hq}$ -systemet.

Tabell 4: Oversikt over filmer i Co(thd)_2 -Hq-systemet deponert ved 225 °C på Si(100)-substrat. Vekstraten er målt med ellipsometri midt i reaksjonskammeret. 3 G + 1 TL betyr tre Gaussiske oscillatorer og en Tauc-Lorentz oscillator. MSE står for mean square error.

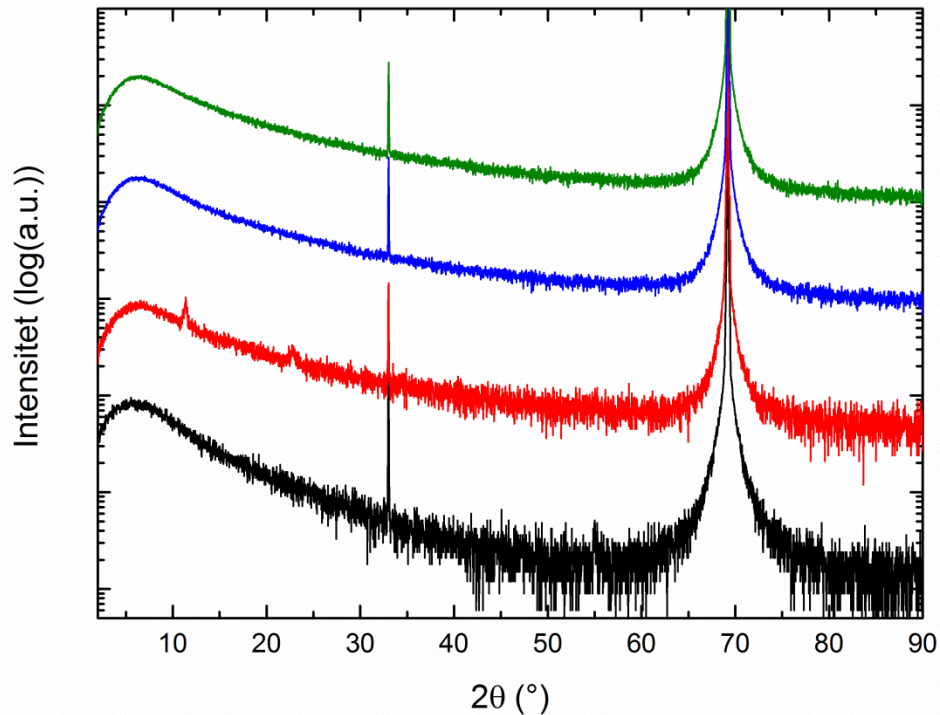
Dato	Tilpasningsmodell	Co(thd)_2 /rens/ Hq/rens (s)	Antall sykluser	Vekstrate (nm/syklus)	MSE
22/8- 2013	3 G + 1 TL	4/2/10/5	3000	0,196	32,521
3/9- 2013	3 G + 1 TL	4/2/10/5	3000	0,194	30,943
26/3- 2014	Cauchy-funksjon med mulighet for	4/2/10/5	1000	0,016	0,933
31/3- 2014	3 G + 1 TL	4/2/10/5	4200	0,212	95,647
4/5- 2014	Cauchy-funksjon med mulighet for	4/2/10/10	1500	0,152	33,333

For å undersøke veksten ved høyere temperaturer ble det deponert filmer med deponeringssekvensen 4 s/ 2 s/ 10 s/ 5 s Co(thd)_2 / rens / Hq / rens og 3000 sykluser ved 275 og 325 °C. Disse hadde samme lilla farge som filmene deponert ved 225 °C, men var litt mer diffuse. Begge filmene hadde gradienter og områder hvor filmen ikke hadde festet seg. Vekstraten midt i reaksjonskammeret ble beregnet til 0,182 og 0,140 nm/syklus for henholdsvis filmene deponert ved 275 og 325 °C (begge med Cauchy-funksjon og MSE på henholdsvis 75,666 og 42,147). Dette viser at vekstraten avtar med deponeringstemperaturen.

Det ble deponert en film ved 225 °C på substrat av rustfritt stål med deponeringssekvensen 4 s/ 2 s/ 10 s/ 5 s. Denne hadde en vekstrate på kun 0,0017 nm/syklus (MSE = 0,477).

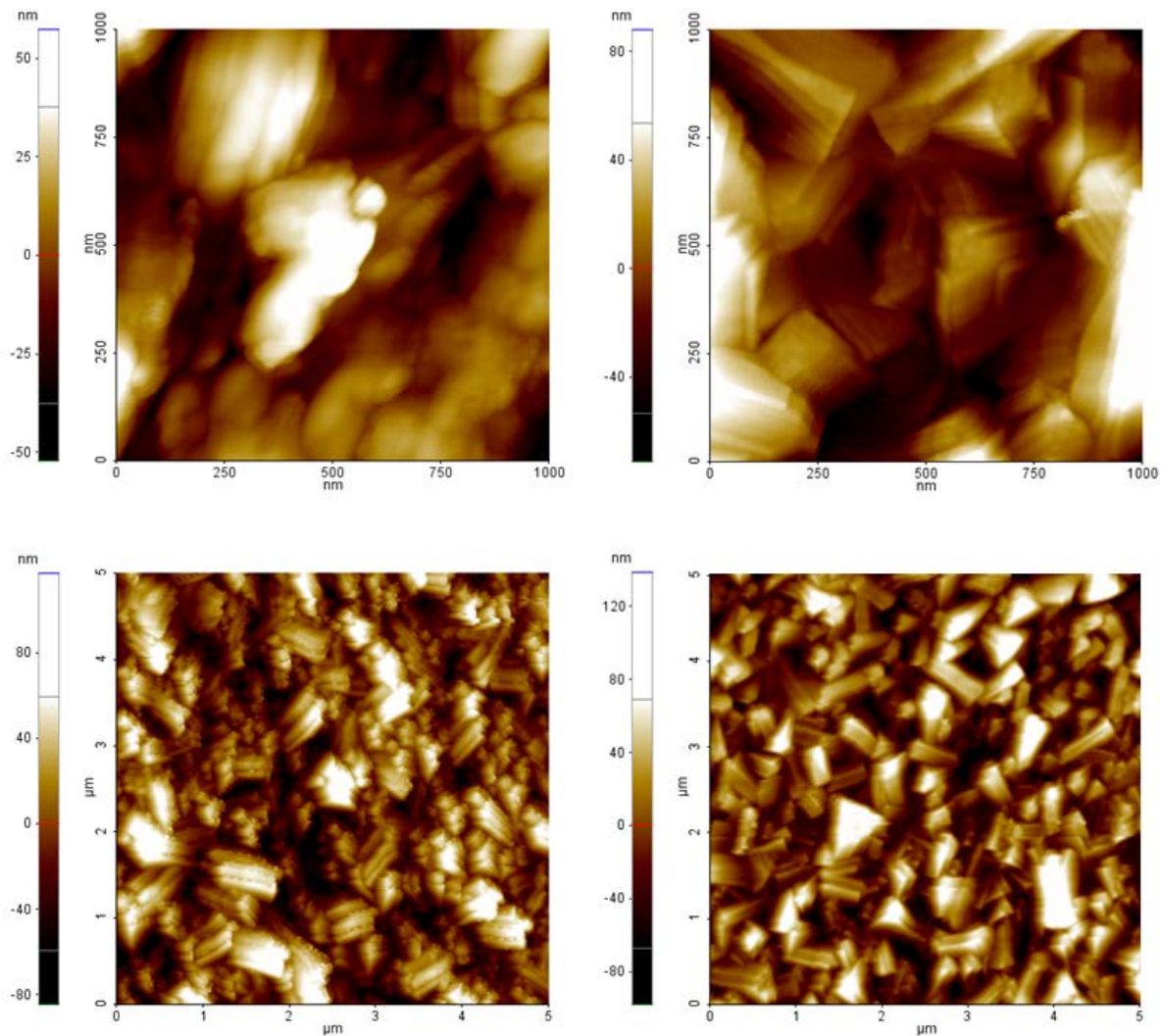
Krystalliniteten ble undersøkt med XRD for filmer deponert ved 225 °C, **Figur 38**. XRD-analyse av en film (EMT3059) som ble oppbevart i argonatmosfære i tre dager rett etter uttak av reaktoren viser to reflekser ved $2\theta = 11,4^\circ$ og $22,8^\circ$ i tillegg til substratrefleksene. Samme analyse etter ytterligere ti dager i luft viser at disse refleksene

er forsvunnet. En tilsvarende film (EMT3064) ble analysert etter å ha blitt oppbevart i luft i to dager etter uttak av reaktoren. Denne målingen viser ingen andre detekterte krystallinske faser enn de som kommer av substratet.



Figur 38: θ -2 θ -diffraktogram av to filmer i $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C. Den første filmen ble målt etter oppbevaring i Ar-atmosfære i fire dager (rød) og igjen etter ti dager i luft (blå). Den andre filmen ble målt etter oppbevaring i luft i tre dager (grønn). Et diffraktogram av Si(100)-substrat er vist som referanse (svart).

Topografien til en film (EMT3064) deponert ved 225 °C ble bestemt med AFM, **Figur 39**. Denne viser geometriske elementer med bredder mellom 250 og 500 nm og med former som er typisk for krystallitter. Filmen ble imidlertid vist å være amorf (fra θ -2 θ -målinger) både ca. seks måneder før og en uke etter AFM-måling. Overflateruhetene fra målingene på 1 x 1 μm^2 er henholdsvis (fra venstre til høyre) 19 og 27 nm, og fra målingene på 5 x 5 μm^2 er de henholdsvis 30 og 35 nm.



Figur 39: Topografien til en film av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet deponert ved $225\text{ }^\circ\text{C}$ målt med AFM. Bildet øverst til venstre er en måling utført samme dag som uttak av reaktoren, mens resten er målinger utført ca. seks måneder etter uttak. De to øverste bildene har et areal på $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}^2$ og de to nederste har et areal på $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$. Filmen er ca. 580 nm tykk.

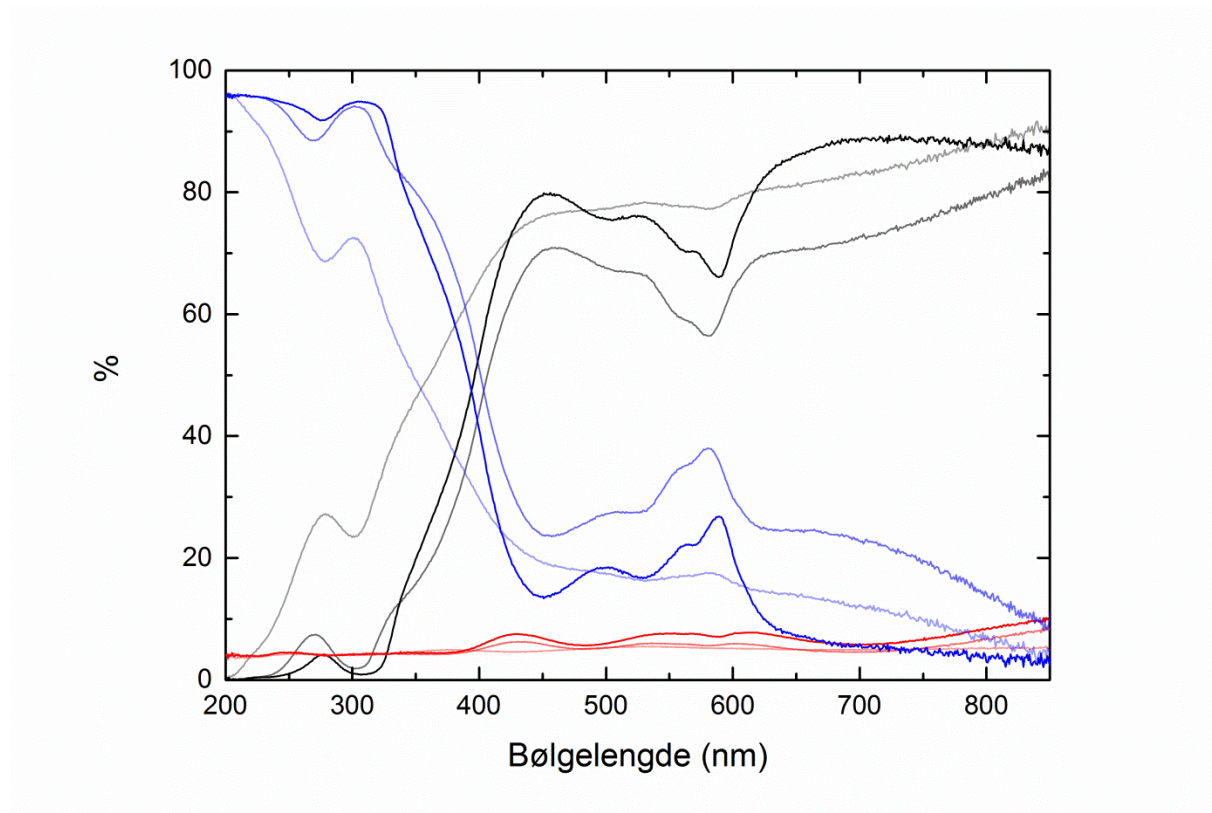
Tettheten av Co-atomer i en film deponert ved $225\text{ }^\circ\text{C}$ ble bestemt til $13,6\text{ mg/m}^2$ ved hjelp av XRF ut fra antagelsen om at filmen bestod av Co_3O_4 . Tykkelsen ble bestemt til $16,04\text{ nm}$ med ellipsometri. Dette gir en tetthet av Co-atomer på

$$\frac{1,36 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g Co}_3\text{O}_4}{\text{m}^2} \cdot \left(10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}}\right)^2}{240,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 16,04\text{ nm}} \cdot \frac{3}{\text{Co}_3\text{O}_4} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \frac{6,36}{\text{nm}^3}.$$

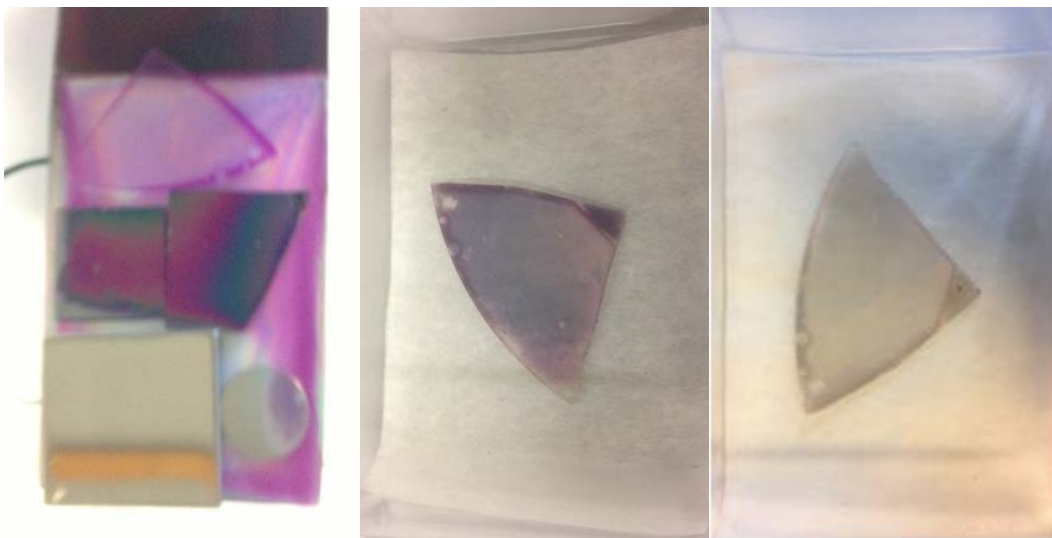
På grunn av at filmen er såpass tynn vil det være et relativt stort forhold mellom eksperimentelt støy og måledata, og det vil være en usikkerhet forbundet med XRF-målingen.

Optiske egenskaper

Transmittansen og reflektansen til en film deponert ved 225 °C på amorf SiO₂ ble målt med UV-Vis-NIR-spektroskopi, **Figur 40**. Den ble så oppbevart i argonatmosfære i 25 dager før en ny måling ble gjort. Etter to påfølgende dager med oppbevaring i luft ble den målt igjen. Det er tydelig at den karakteristiske absorpsjonen med toppunkt ved 589 nm bølgelengde nesten har forsvunnet. Den tilsvarende utviklingen i fargen på filmen er vist i **Figur 41**.

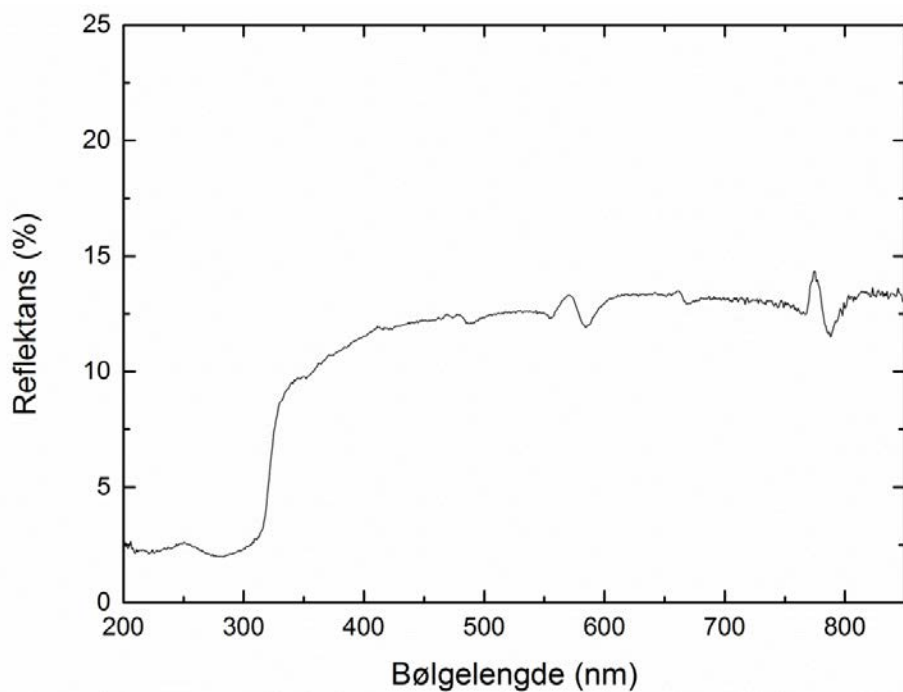


Figur 40: UV-Vis-spektroskopiske målinger av transmittans (svart) og reflektans (rød) og den resulterende absorpsjonen (blå) for Co(thd)₂-Hq-systemet ved forskjellige tidspunkt. De tydeligste strekene svarer til målingen utført rett etter uttak av reaktoren, de middels tydlige til målingen utført etter at filmen hadde blitt oppbevart i Ar-atmosfære i 25 dager og de svakeste til målingen utført etter to påfølgende dager med oppbevaring i luft.



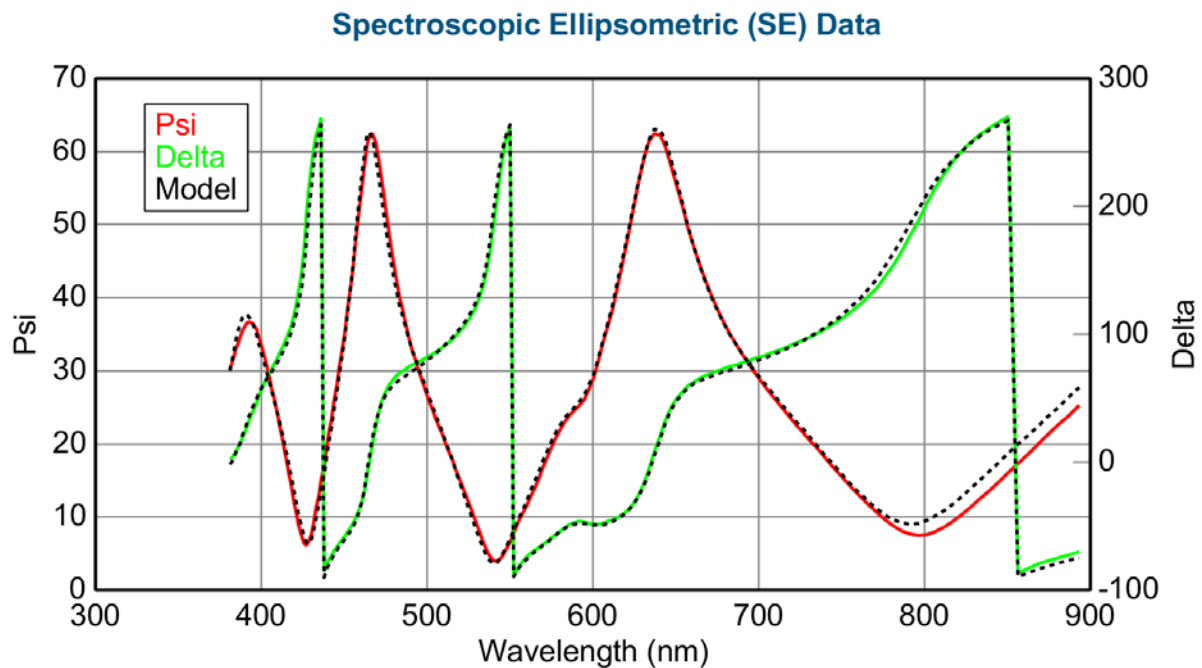
Figur 41: Bilde av Co-Hq-filmen på amorft SiO_2 -substrat ved uttak av reaktoren (venstre), etter 25 dager i Ar-atmosfære (midten) og etter to påfølgende dager i luft (høyre).

Reflektansen til rent pulver av hydrokinon ble målt for sammenligning, **Figur 42**. Sviningene som oppstår med ca. 100 nm intervall kommer mest sannsynlig av effekter fra måleutstyret. Det er ingen indikasjoner på absorbans rundt 589 nm, hvor filmen absorberte.



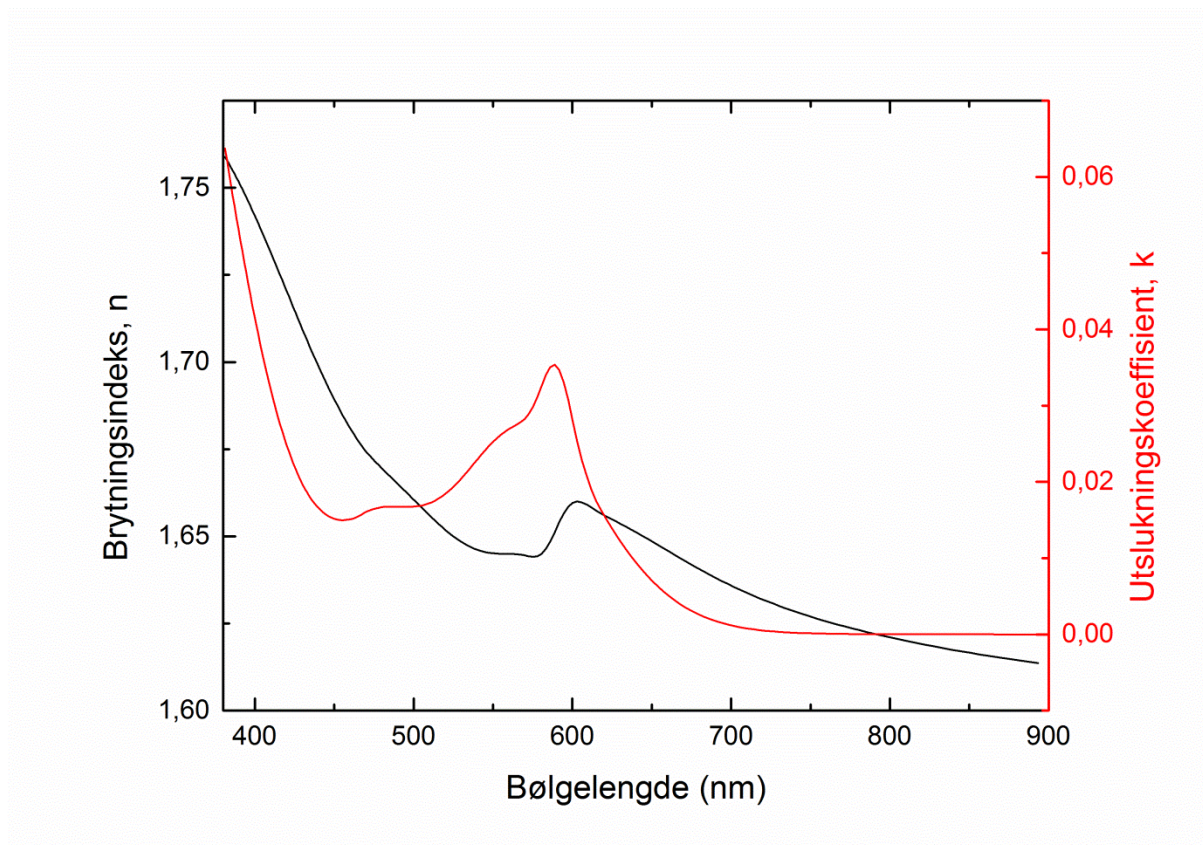
Figur 42: UV-Vis-spektroskopisk måling av totalreflektansen til Hq i et kapillær.

På bakgrunn av UV-Vis-målingene ble det laget en modell som kunne beregne de optiske konstantene til en film deponert ved 225 °C. Dette ble gjort med programmet CompleteEASE ved å benytte tre Gaussiske oscillatorer for de lokale absorpsjonsmaksimaene mellom 450 og 600 nm og en Tauc-Lorentz oscillator for absorpsjonen som øker mot UV-området. Denne modellen ble også brukt til å beregne tykkelsen til filmen, som nevnt over. **Figur 43** viser hvordan modellen samsvarer med de eksperimentelle dataene fra en ellipsometrimåling.



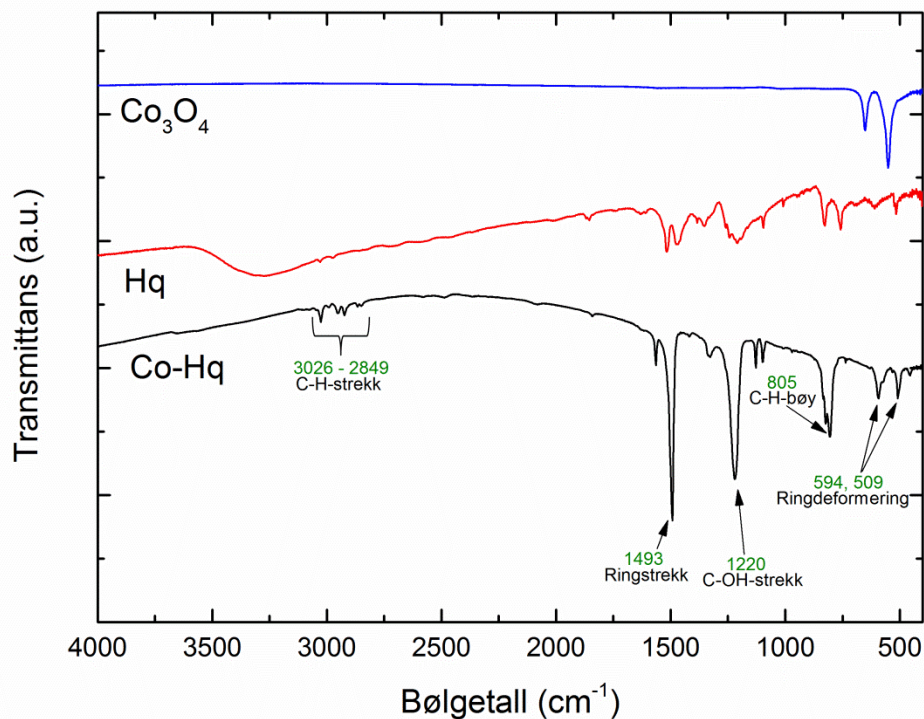
Figur 43: Tilpasning av en modell til psi- og delta-verdier for en spektroskopisk ellipsometri-måling av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet. Målingen ble gjort rett etter uttak av reaktoren. Figuren er direkte kopiert fra programvaren CompleteEASE.

De optiske konstantene som resulterte fra denne modellen er vist i **Figur 44**.



Figur 44: Brytningsindeks (n, svart) og utslukningskoeffisient (k, rød) som funksjon av bølgelengde for en film av $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C beregnet med en modell for tilpasning av ellipsometridata (forklart i teksten).

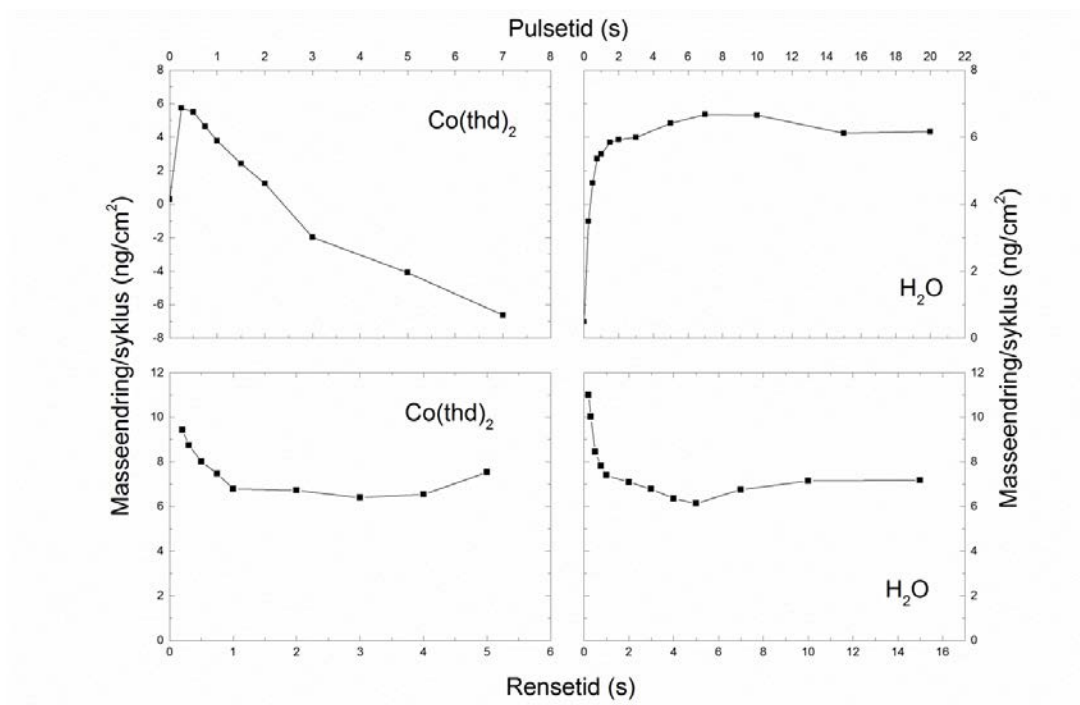
Transmittansen i IR-området ble undersøkt ved hjelp av FTIR-spektroskopi og sammenlignet med målinger av Hq i KBr-skive og Co_3O_4 deponert på Si(100)-substrat, **Figur 45**. Det er både likheter og forskjeller mellom hybridfilmen og Hq. Den brede absorpsjonen mellom ca. 3580 og 3000 cm^{-1} i Hq-spektret, som kan tilskrives –OH-grupper, er borte i spektret til hybridfilmen. Figuren viser hvilke vibrasjonsmoduser som kan tilskrives noen utvalgte absorpsjoner.



Figur 45: FTIR-spektrum av $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet deponert ved 225 °C. Spektre av Hq (sammenpresset i KBr-skive) og en tynnfilm av Co_3O_4 deponert med $\text{Co}(\text{thd})_2$ og ozon ved 200 °C er vist som referanse.

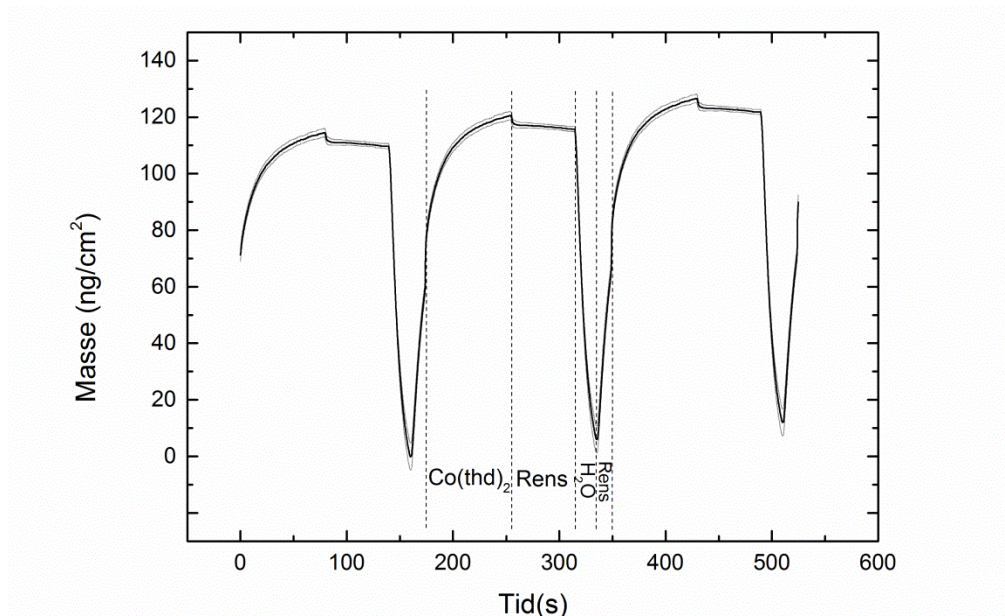
4.1.3 $\text{Co}(\text{thd})_2$ - H_2O -systemet

Pulse- og renseparametere for $\text{Co}(\text{thd})_2$ - H_2O -systemet ble undersøkt med QCM på samme måte som for de andre systemene. I **Figur 46** er det vist hvordan masseendringen per syklus endrer seg som funksjon av pulse- og rensetider for $\text{Co}(\text{thd})_2$ og vann. Variasjonen i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -pulsetid viser en meget unaturlig utvikling, men masseendringen går i metning når vannpulsene forlenges. Begge variasjonene i rensetider viser at masseendringen flater ut ved lange rensetider, men at det er tegn til CVD-vekst ved korte rensetider, særlig for vann.



Figur 46: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Co(thd)_2 og vann ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Co(thd)_2 -puls/rens/ H_2O -puls/rens var 1 s/2 s/15 s/2 s.

Analysen av vekstdynamikken ved lengre eksponeringer av forløperne er vist i **Figur 47**.



Figur 47: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Co(thd)}_2 + \text{H}_2\text{O}$: Co(thd)_2 /rens/ H_2O /rens = 80 s/60 s/20 s/15 s. De tre viste syklusene er identiske og

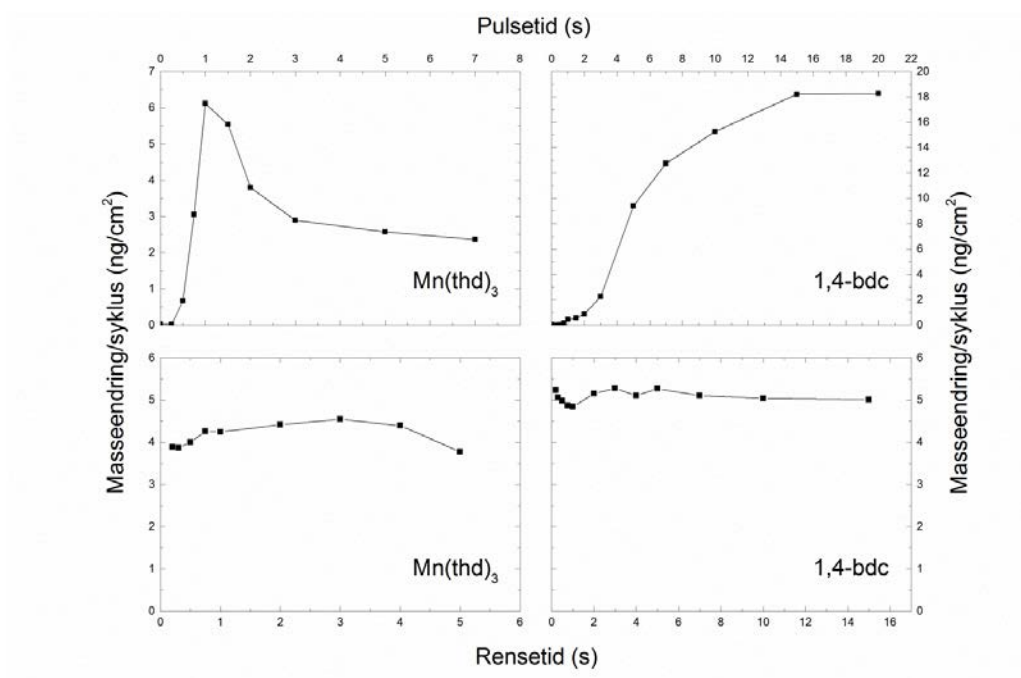
er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer).

Det ble også deponert en film ved 225 °C med deponeringssekvensen $\text{Co(thd)}_2/\text{rens}/\text{H}_2\text{O}/\text{rens} = 1,5 \text{ s}/1 \text{ s}/6 \text{ s}/1,5 \text{ s}$ og 1000 sykluser. Denne hadde en tykkelse på 10,98 nm (oksidlaget ble imidlertid ikke målt før deponering). Filmen hadde ingen tydelig farge på glass.

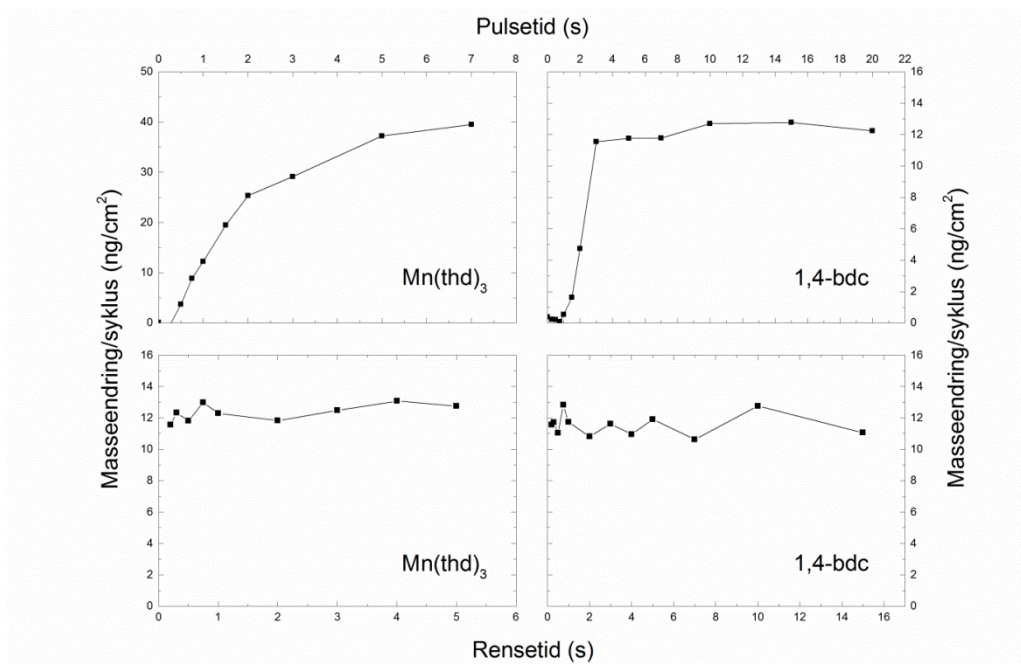
4.2 Mangan-systemene

4.2.1 Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet

Pulse- og renseparametere for Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet ble bestemt med QCM som for de andre systemene. I **Figur 48** er det vist hvordan masseendringen per syklus endrer seg som funksjon av pulse- og rensetider for Mn(thd)_3 og 1,4-bdc. Det oppnås metning når pulsetiden økes for 1,4-bdc og variasjonene i rensetiden viser ingen tegn til CVD-vekst ved korte rensetider. Variasjonen i pulsetid for Mn(thd)_3 viser at masseendringen har et toppunkt ved 1 s før den deretter avtar. Et nytt QCM-eksperiment ble gjennomført basert på dette toppunktet og parameterne som ble holdt konstant ble satt til 1 s / 2 s / 15 s / 2 s Mn(thd)_3 -puls/ rens/ 1,4-bdc-puls/ rens, **Figur 49**. Da ble det observert at masseendringen oppnådde metning når pulsetiden økte for begge forløperne. På grunnlag av disse resultatene ble det bestemt at 7 s Mn(thd)_3 -puls, 1 s Mn(thd)_3 -rens, 5 s 1,4-bdc-puls og 1 s 1,4-bdc-rens skulle brukes for videre deponeringer av filmer.



Figur 48: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og resettid for Mn(thd)₃ og 1,4-bdc ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Mn(thd)₃-puls/rens/1,4-bdc-puls/rens var 2,5 s/2 s/4 s/2 s.

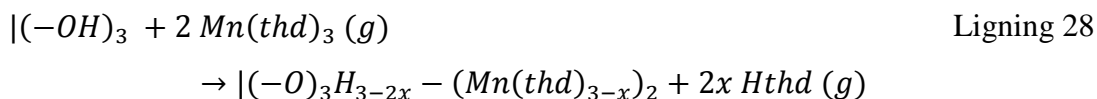


Figur 49: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og resettid for Mn(thd)₃ og 1,4-bdc ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Mn(thd)₃-puls/rens/1,4-bdc-puls/rens var 1 s/2 s/15 s/2 s.

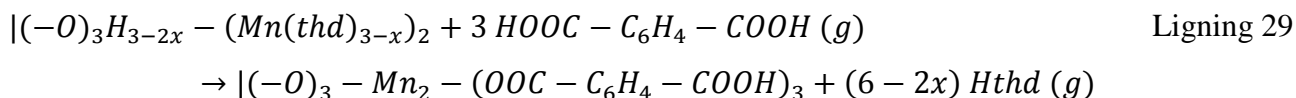
Analysen av vekstdynamikken ved lengre eksponeringer av forløperne er vist i **Figur 50**. Det skjer en hurtig reaksjon under begge pulseperiodene og en tydelig mengde fysisorbert materiale fjernes ved påfølgende renseperioder.

Formen på kurven kan forklares ved hjelp av følgende reaksjonsligninger.

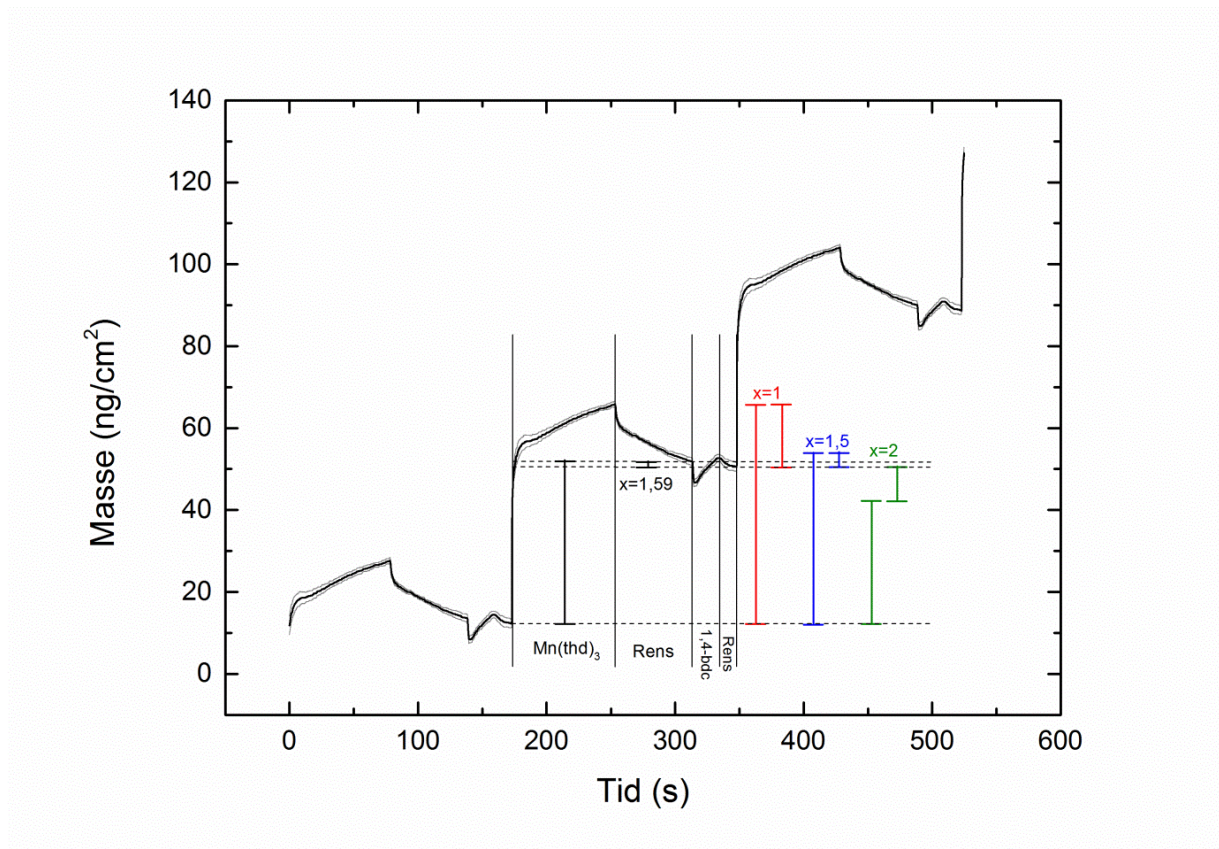
Ved pulsing av $Mn(thd)_3$:



Ved pulsing av 1,4-bdc:

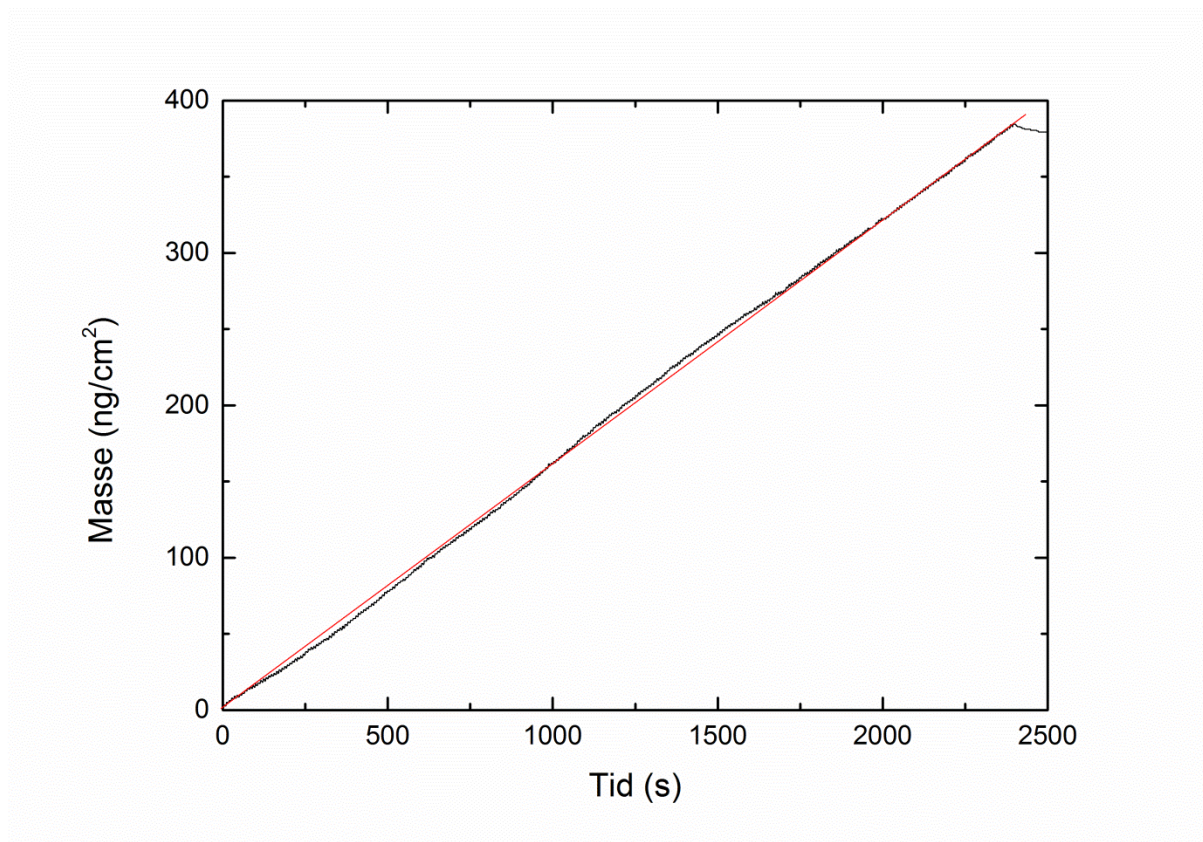


Figur 50 viser at en tilpasning til det eksperimentelle forholdet mellom masseendringene under de to halvpartene av deponerignssyklusen gav $x = 1,59$. Det vil si 59 % av $Mn(thd)_3$ -kompleksene mister to thd-ligander ved reaksjon med overflaten, mens resten mister én ligand i første omgang (det finnes en usikkerhet forbundet med beregning av x , se over for $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet og i diskusjonsdelen).



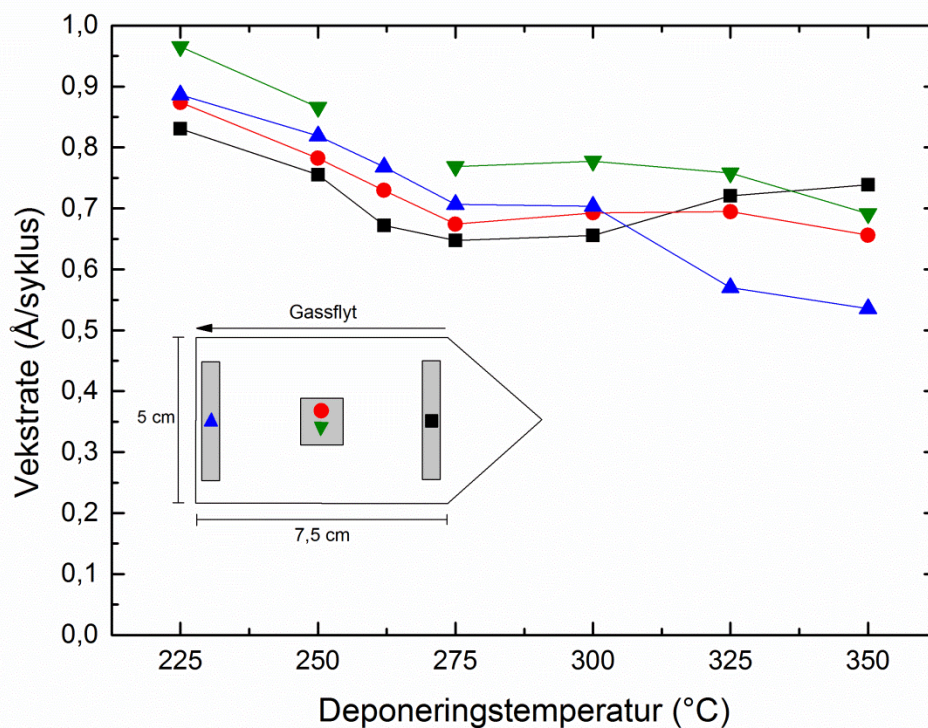
Figur 50: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Mn}(\text{thd})_3 + 1,4\text{-bdc}$: $\text{Mn}(\text{thd})_3/\text{rens}/1,4\text{-bdc}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 28 og 29 og x er vist i figuren.

Stabiliteten til veksten av materialet ble også undersøkt med QCM. **Figur 51** viser at veksten er relativt stabil, men at det finnes små avvik fra lineær masseøkning.



Figur 51: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for en deponering med 300 sykluser i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet som ble avsatt på et grunnlag av det samme materialet. Deponeringssekvensen var 3 s/ 2 s/ 2 s/ 1 s $\text{Mn}(\text{thd})_3$ / rens / 1,4-bdc / rens. En rett linje (rød) er satt inn som referanse.

Pulse- og renseparameterne som ble bestemt på bakgrunn av QCM-resultatene ble brukt for å deponere filmer ved forskjellige temperaturer. **Figur 52** viser vekstraten som funksjon av deponeringstemperatur målt med både ellipsometri og XRR. Det er gradienter gjennom reaksjonskammeret som skrifter fra økende vekstrate bakover i kammeret til avtagende vekstrate bakover i kammeret mellom 300 og 350 °C. Med unntak av foran i reaksjonskammeret avtar hovedsaklig vekstraten med økende deponeringstemperatur.

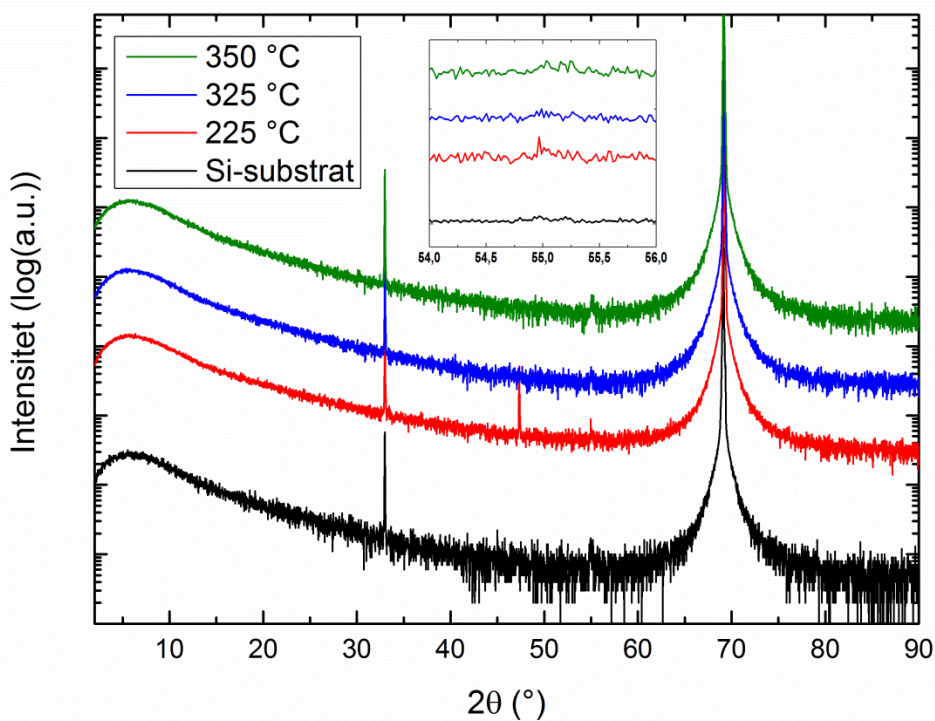


Figur 52: Vekstrate som funksjon av deponeringstemperatur for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet, beregnet med både spektroskopisk ellipsometri (svart, rød og blå) og XRR (grønn). Tegningen viser skjematisk hvordan substratene ble plassert i reaksjonskammeret og hvor de forskjellige målingene ble gjort. Alle filmene er deponert med 500 sykluser, hvor hver syklus bestod av 7 s/ 1 s/ 5 s/ 1 s $\text{Mn}(\text{thd})_3$ / rens / 1,4-bdc / rens.

Det ble deponert filmer ved 225 °C med deponeringssekvensene 2,5 s/ 2 s/ 10 s/ 2 s og 1 s/ 2 s/ 5 s/ 2 s for henholdsvis $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -puls/ rens / 1,4-bdc-puls/ rens (disse ble brukt til å konvertere QCM-resultater til ng/cm^2). Filmene hadde vekstrater midt i reaksjonskammeret på henholdsvis 0,81 og 0,69 nm/syklus og avtagende tykkelsesgradienter på henholdsvis 2,4 og 0,92 % fra foran til bak i kammeret. Dette viser at man kan redusere gradienter ved denne temperaturen ved å redusere $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsen og øke den påfølgende rensingen.

Det ble også deponert en film med samme deponeringssekvens som i **Figur 52** ved 225 °C på substrat av rustfritt stål. Denne hadde en vekstrate på 0,96 Å/syklus (substratet lå bakerst i reaksjonskammeret).

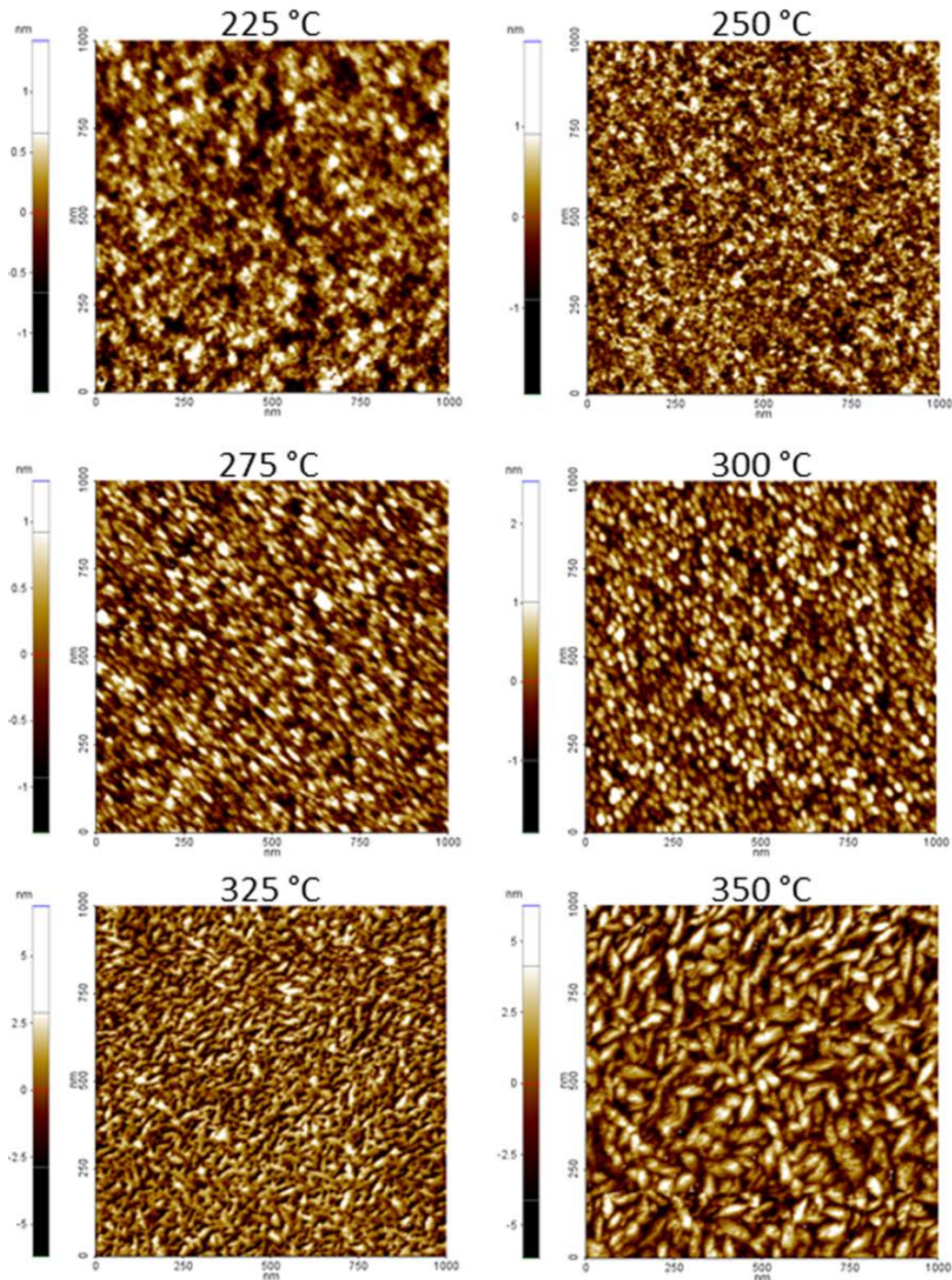
Eventuell krystallisering av filmene ble undersøkt med XRD for filmer deponert ved 225, 325 og 350 °C, **Figur 53**. Analysen av filmen som ble deponert ved 225 °C viser en tydelig refleks ved $2\theta = 47,3^\circ$ og en tilsynelatende liten refleks ved $2\theta = 55,0^\circ$. Den siste refleksen er til en viss grad også synlig i analysen av filmen deponert ved 350 °C. Det ble utført nye analyser av alle filmene etter ca. 8 måneder med oppbevaring i luft og resultatene var da de samme.



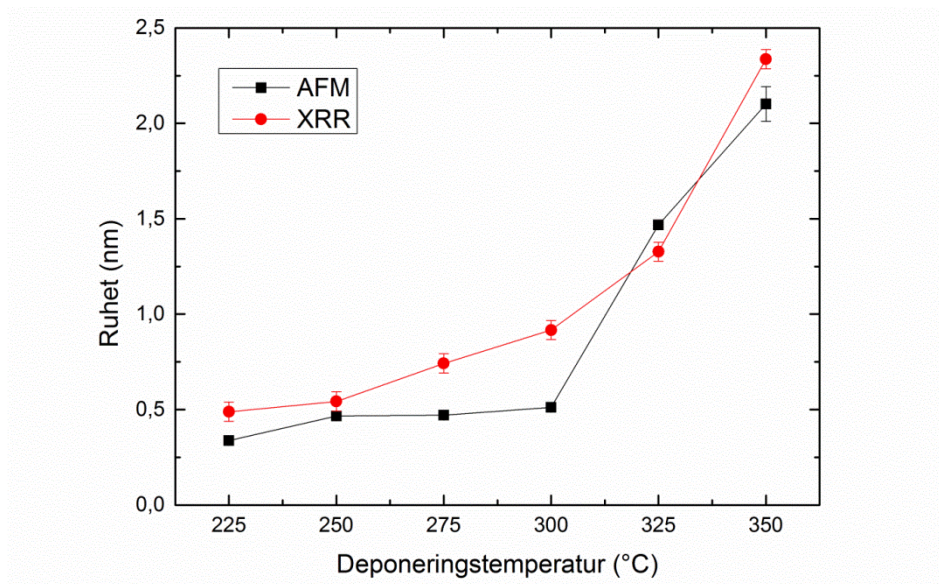
Figur 53: θ - 2θ -diffraktogram av tre filmer i Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet, deponert ved henholdsvis 225, 325 og 350 °C. Et diffraktogram av Si(100)-substrat er vist som referanse. Utsnittet viser den tilsynelatende toppen ved $2\theta = 55,0$ for filmen deponert ved 225 °C som sammenlignes med de andre filmene (lineær skala).

Topografien til deponerte filmer ble bestemt ved hjelp av AFM og viser at filmene som ble deponert mellom 225 og 300 °C er meget flate, **Figur 54**. Filmene deponert ved 325 og 350 °C har mer definerte elementer, med ovale eller avlange former, i topografien,

med gjennomsnittlige størrelser på henholdsvis 35 og 70 nm. Overflateruheten ble bestemt ved AFM og XRR og begge måle metodene viser en ruhet som øker med økende deponeringstemperatur, **Figur 55**. Det ble også utført en AFM-analyse av en 171 nm tykk film deponert ved 225 °C som viste en ruhet på 0,38 nm.

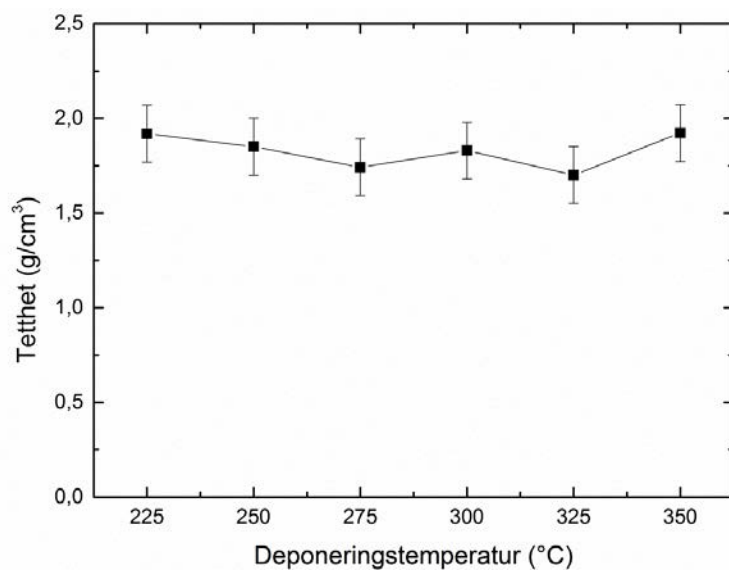


Figur 54: Topografien til filmer av Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet deponert ved forskjellige temperaturer målt med AFM. Tykkelsene er de samme som vist i Figur 52 (midterste substrat).



Figur 55: Ruhet målt med AFM og XRR som funksjon av deponeringstemperatur for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-1,4-bdc}$ -systemet. Beregningene av standardavvikene for AFM-målingene, som er forklart i teoridelen (seksjon 2.5, ligning 10), er mellom 0,006 og 0,025 nm i punktene hvor disse ikke synes. Usikkerheten for XRR-målingene kan bli anslått til ca. 0,05 nm, basert på erfaring med tilpasning.

Tettheten til filmene ble analysert med XRR til å være mellom 1,7 og 2,0 g/cm^3 uten en klar trend med hensyn på deponeringstemperaturen, **Figur 56**.



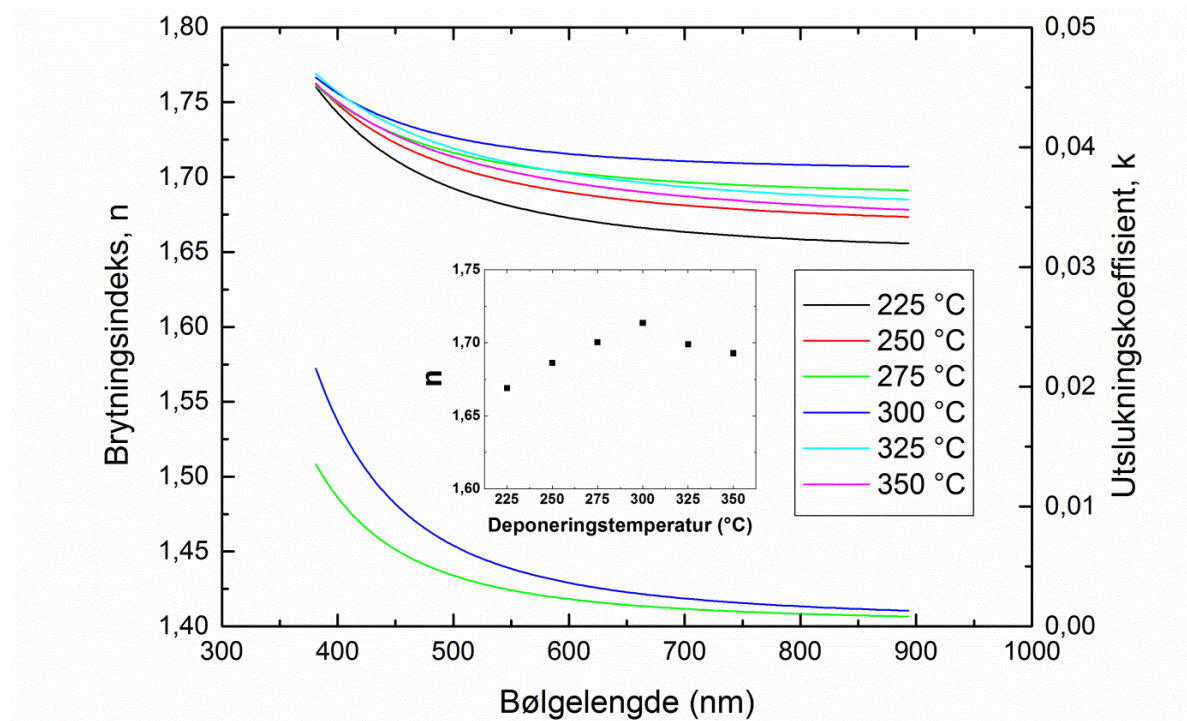
Figur 56: Tetthet som funksjon av deponeringstemperatur for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-1,4-bdc}$ -systemet. Usikkerheten kan bli anslått til ca. 0,15 g/cm^3 , basert på erfaring med tilpasning.

Tettheten av Mn-atomer i en film som ble deponert ved 225 °C ble bestemt til 66,4 mg/m² ved hjelp av XRF ut fra antagelsen om at filmen bestod av MnO. Tykkelsen til filmen ble bestemt til 83,3 nm med ellipsometri.

$$\text{Tettheten av Mn-atomer er derfor } \frac{6,64 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \cdot \left(10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}}\right)^2}{70,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 83,3 \text{ nm}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \frac{6,77}{\text{nm}^3}.$$

Optiske egenskaper

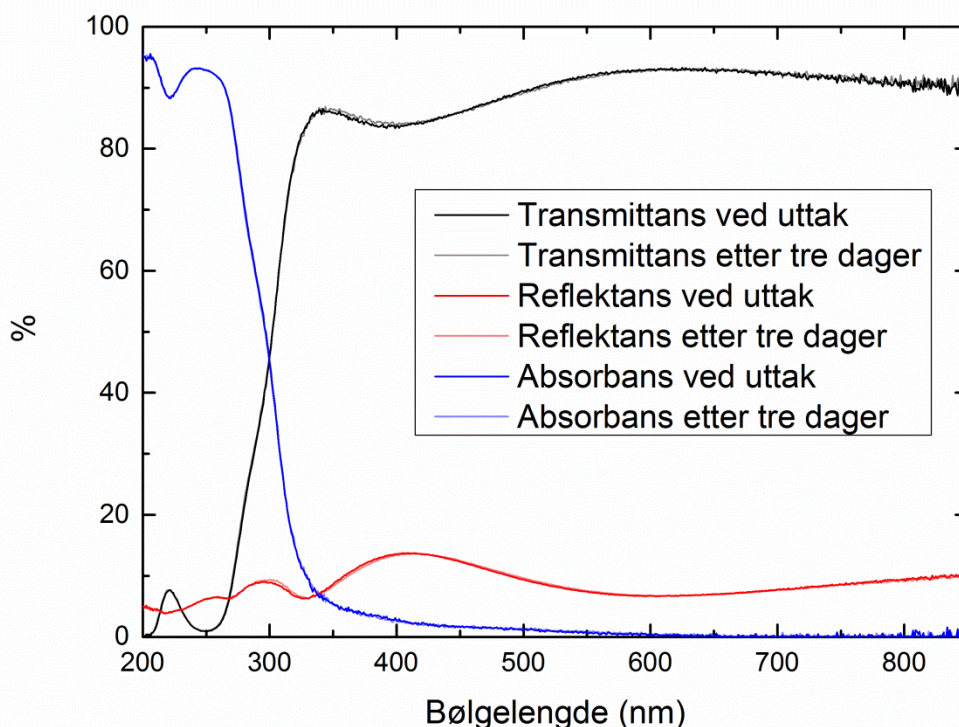
De optiske konstantene ble beregnet ved hjelp av spektroskopisk ellipsometri som funksjon av bølgelengde og deponeringstemperatur ved å tilpasse måledataene til en Cauhcy-funksjon, **Figur 57**. Brytningsindeksen øker med deponeringstemperaturen for filmene deponert mellom 225 og 300 °C før den deretter avtar. De eneste tilfellene hvor det ble en betydelig bedre tilpasning når det ble inkludert mulighet for absorpsjon var filmene deponert ved 275 og 300 °C, og de tilhørende utslukningskoeffisientene er vist i figuren.



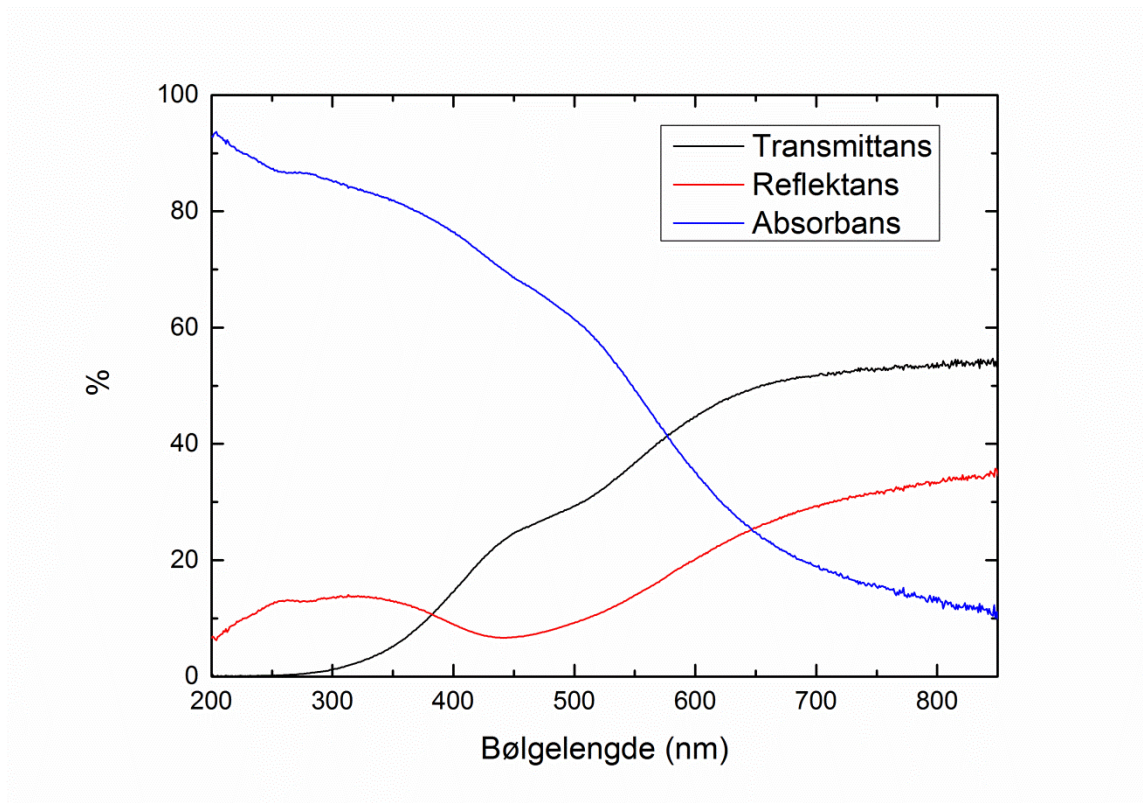
Figur 57: Brytningsindeks, n (øverst), og utslukningskoeffisient, k (nederst), som funksjon av bølgelengde for filmene som ble deponert ved forskjellige temperaturer. Utenom for filmene deponert ved 275 og 300 °C ble det ikke oppnådd bedre tilpasning med mulighet for absorpsjon ($k =$

0). Verdiene er beregnet med spektroskopisk ellipsometri og tilpasning til en Cauchy-funksjon. Innsettet viser n som funksjon av deponeringstemperatur ved 632,8 nm bølgelengde.

Transmittansen og reflektansen til en film deponert ved 225 °C på amorf SiO_2 ble målt med UV-Vis-NIR-spektroskopi rett etter uttak fra reaktoren, **Figur 58**. Eventuell endring i materialet (f.eks. redoksprosesser av Mn-atomene) over tid ble undersøkt ved å utføre den samme målingen etter ytterligere oppbevaring i luft i tre dager. Figuren viser at det ikke er noen tydelig forskjell mellom de to målingene og at filmen er tilnærmet helt transparent i det synlige bølgelengdeområdet. For referanse ble det også utført en måling av en MnO_2 -film, **Figur 59**.

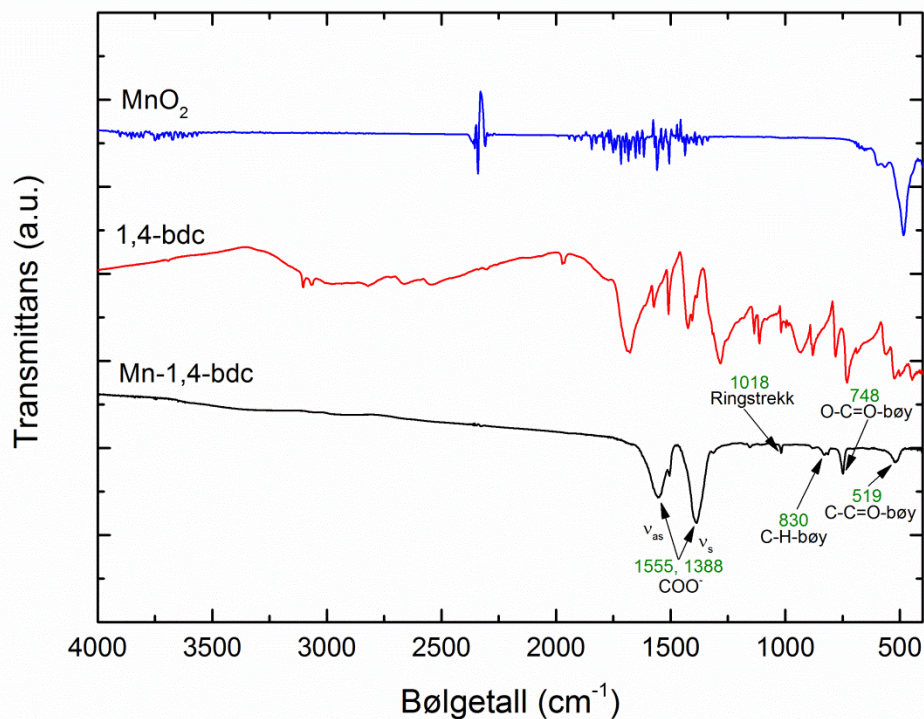


Figur 58: UV-Vis-spektroskopiske målinger av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet deponert ved 225 °C på SiO_2 -substrat. Det ble utført målinger rett etter uttak av reaktoren (tydlige streker) og etter ytterligere tre dager med oppbevaring i luft (svakere streker). Filmen på $\text{Si}(100)$ -substrat hadde en tykkelse på 170,8 nm.



Figur 59: UV-Vis-spektroskopiske målinger av en MnO_2 -film deponert med $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og ozon på amorft SiO_2 -substrat ved 225°C .

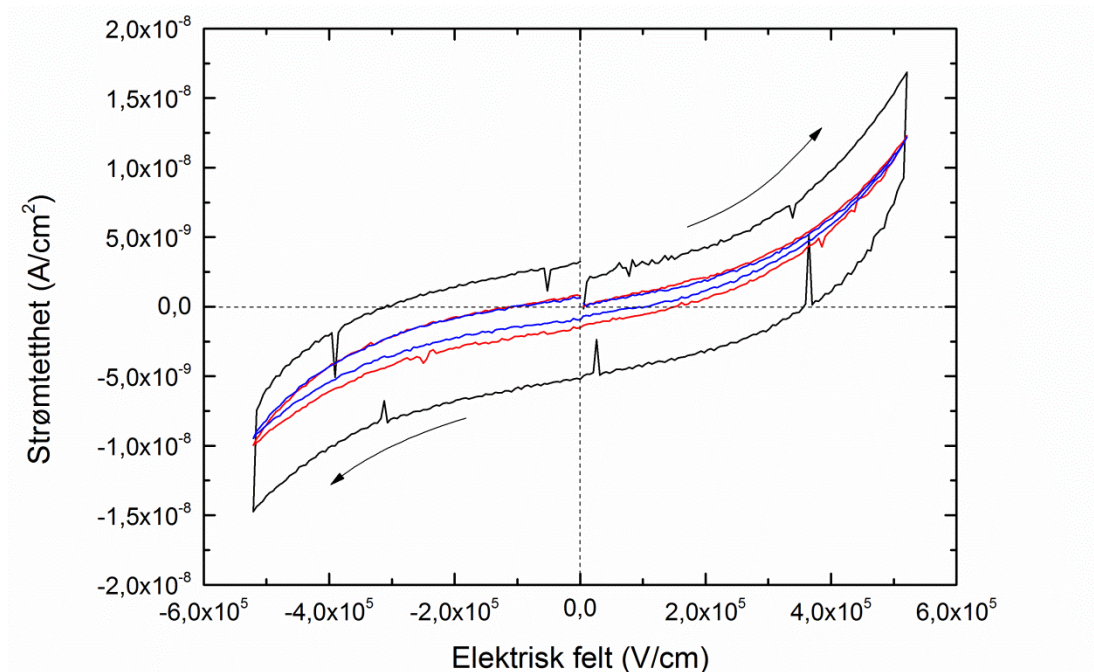
Transmittansen i IR-området ble undersøkt ved hjelp av FTIR-spektroskopi og sammenlignet med målinger av 1,4-bdc i KBr-skive og tynnfilm av MnO_2 , **Figur 60**. Det er tydelige forskjeller i spektrene til de forskjellige materialene. Den brede absorpsjonen mellom ca. 3350 og 2300 cm^{-1} i 1,4-bdc-spektret, som kan tilskrives $-\text{OH}$ -grupper, er borte i spektret til hybridfilmen. De kraftigste absorpsjonene i hybridsystemet finnes ved 1555 og 1388 cm^{-1} . Disse kan tilskrives henholdsvis antisymmetriske og symmetriske strekkmoduser av karboksylatgrupper.



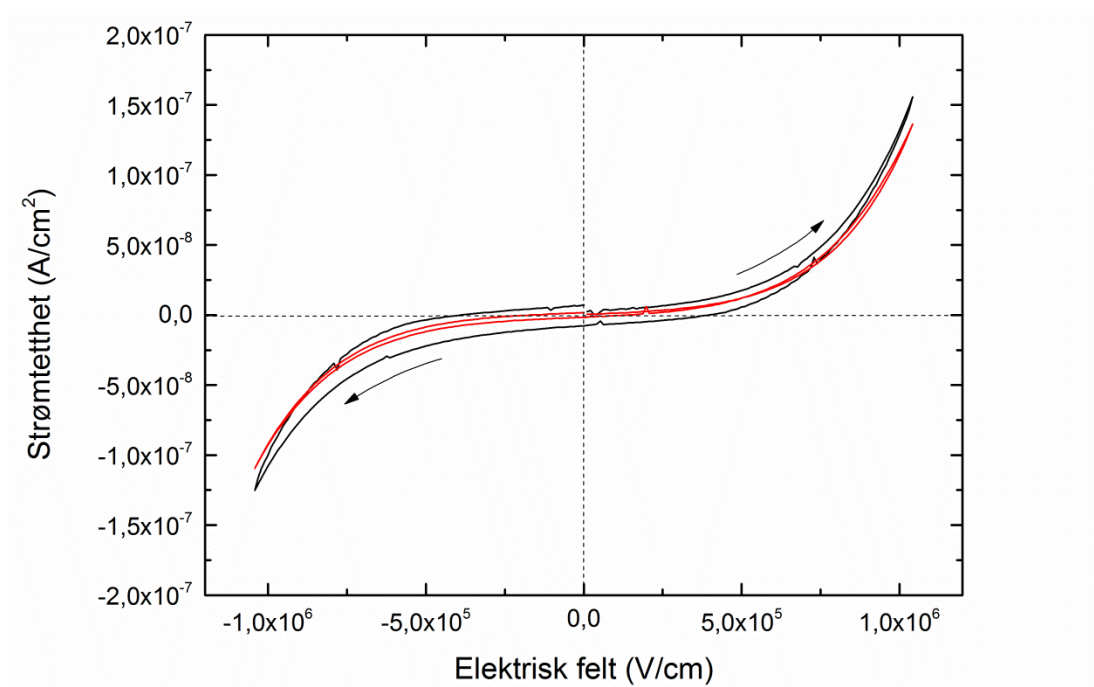
Figur 60: FTIR-spektrum av Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet deponert ved 225 °C. Spektre av 1,4-bdc (sammenpresset i KBr-skive) og en tynnfilm av MnO₂ deponert med Mn(thd)₃ og ozon ved 225 °C er vist som referanse. MnO₂-spektret har effekter fra bakgrunnen.

Elektriske egenskaper

De elektriske egenskapene ble undersøkt med strøm-spenning (I-V)-målinger med en elektrode på hver side av filmen, se **Figur 15** for oppsettet. **Figur 61** og **Figur 62** viser strømmen gjennom filmen som funksjon av spenning (for spenningssykluser på henholdsvis 10 og 20 V) for målinger med varierende forsinkelsestid mellom målepunktene. Strømkurvene har en eksponensiell form, men kan tilnærmes med en lineær avhengighet ved lave spenninger. Det oppstår også en hystereseeffekt slik at strømmen endrer fortegn før spenningen. Denne effekten blir mindre når tiden mellom hvert målepunkt økes. Verdiene i begge grafene er omregnet til strømtetthet og elektrisk felt ut ifra arealet til elektroden og tykkelsen til filmen.



Figur 61: Strøm-spenning-karakteristikk av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet for målinger med forskjellig forsinkelsestid mellom hvert målepunkt; tilnærmet 0 s (svart), 0,5 s (rød) og 1 s (blå). Elektroden er gallium (topp) og stål (substrat). Pilene viser forløpet til strømmen.

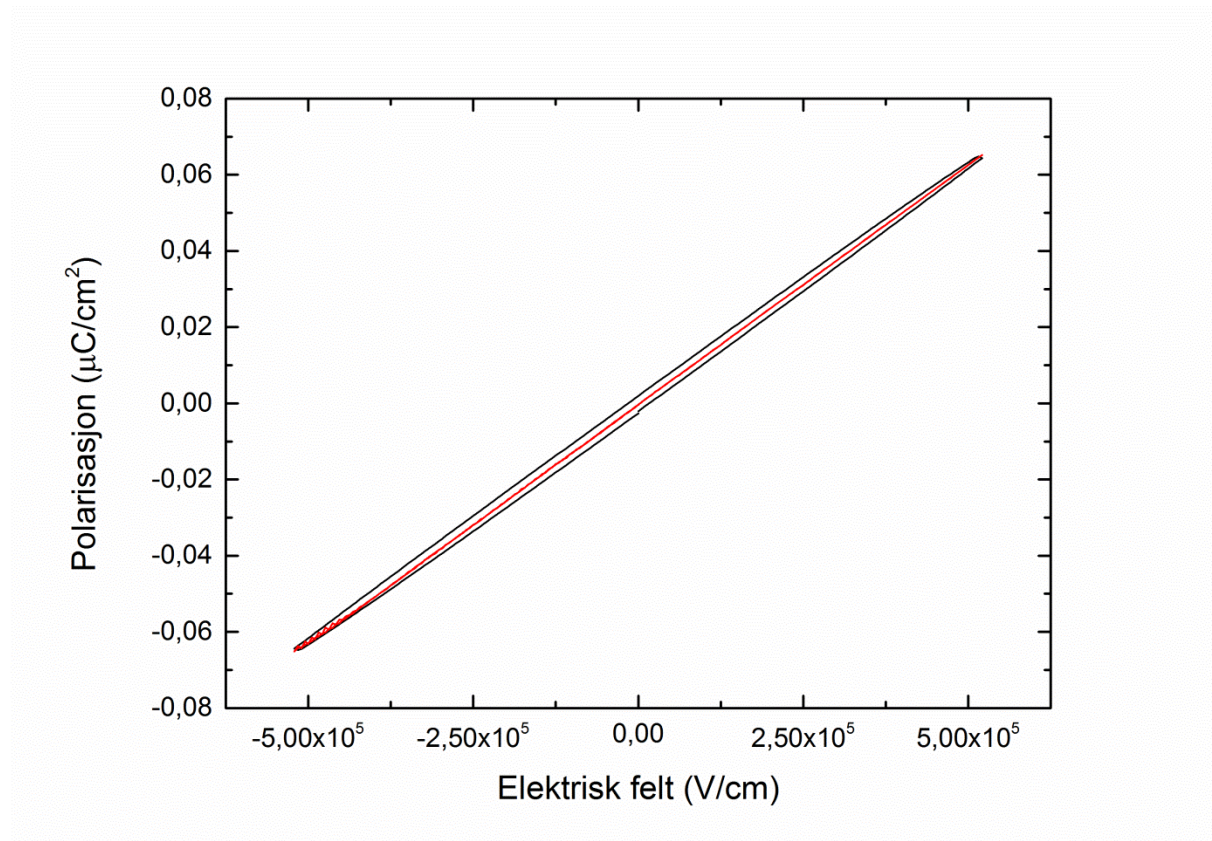


Figur 62: Strøm-spenning-karakteristikk av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet for målinger med forskjellig forsinkelsestid mellom hvert målepunkt; tilnærmet 0 s (svart) og 1 s (rød). Elektroden er gallium (topp) og stål (substrat). Pilene viser forløpet til strømmen.

Polarisasjonen i filmen som funksjon av spenning ble undersøkt med både dynamisk og statisk måling ved hjelp av ferroelektrisk målingsutstyr og samme elektrodeoppsett som for strømmålingene. **Figur 63** viser at hysterekurven forsvinner når målepunktene separeres med 0,5 s.

Den dielektriske konstanten, ϵ_r , til filmen kan regnes ut:

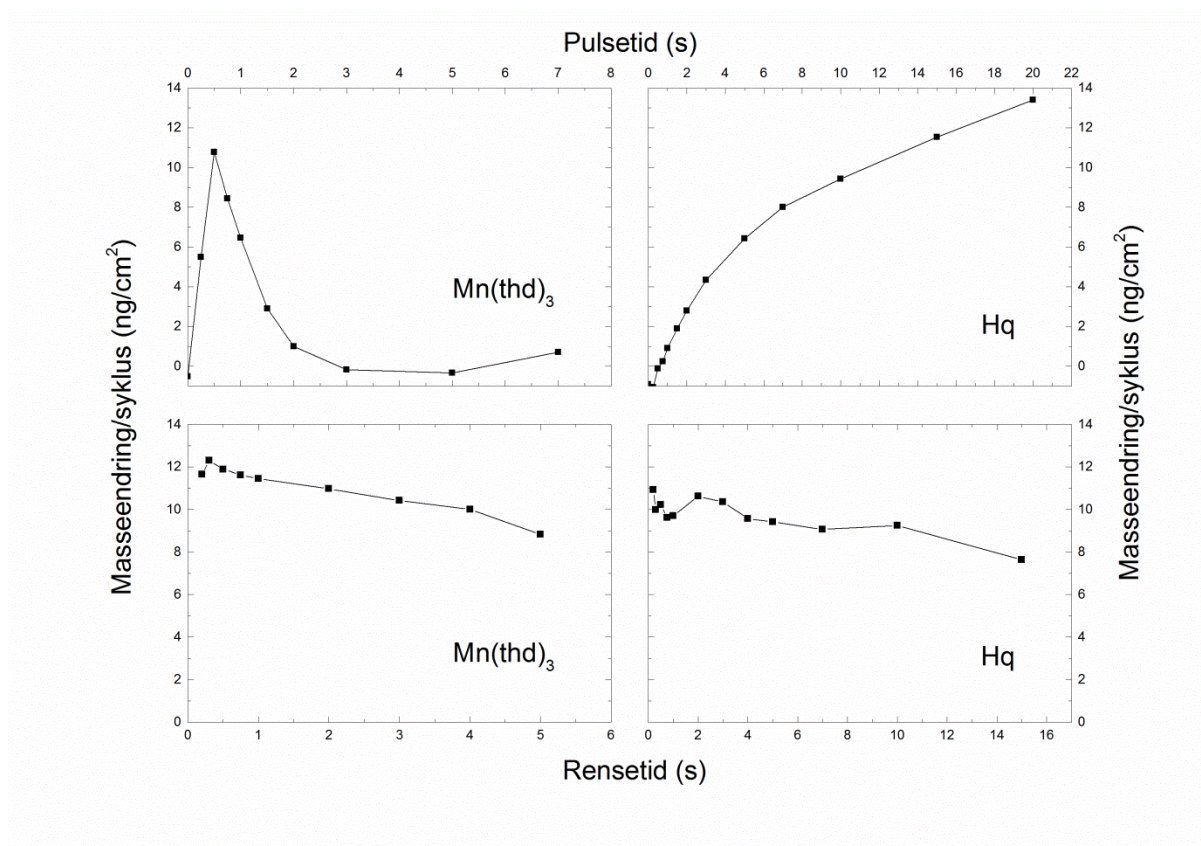
$$\frac{6,47 \times 10^{-8} \frac{C}{cm^2}}{5,19 \times 10^5 \frac{V}{cm}} = 8,854 \times 10^{-12} \frac{C}{Vm} \epsilon_r \Rightarrow \epsilon_r = 1,408$$



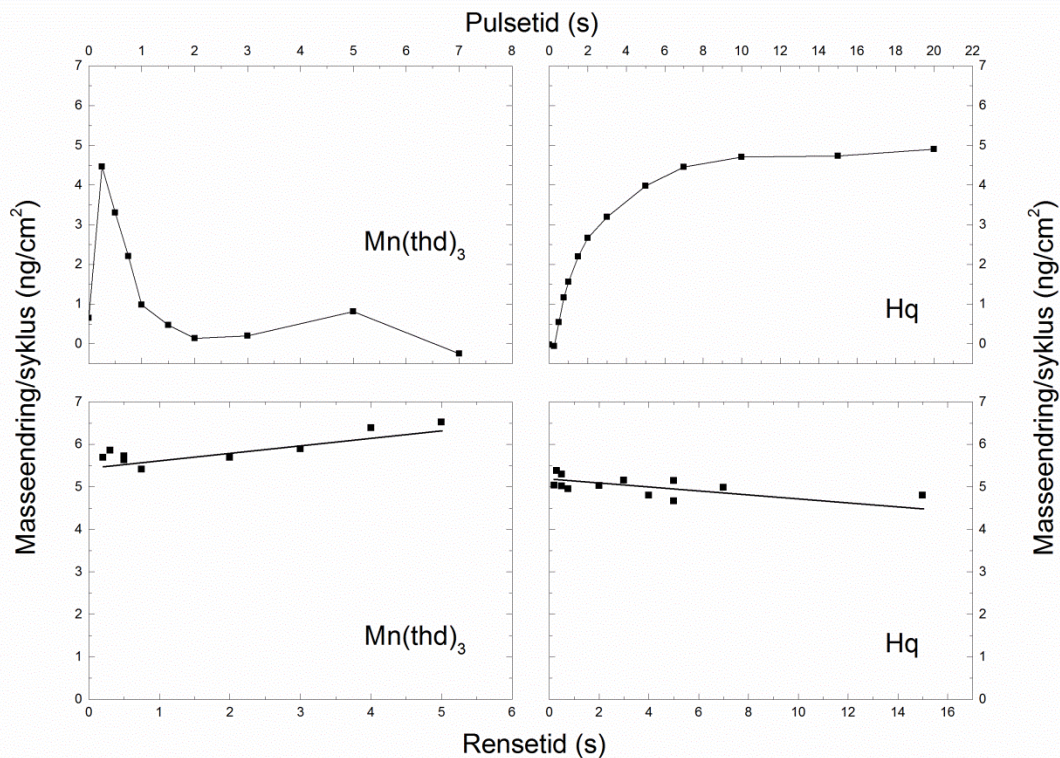
Figur 63: Polarisasjon per cm^2 som funksjon av påsatt ytre elektrisk felt for $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet. Den statiske målingen ble utført med 0,5 s mellom hvert målepunkt (rød).

4.2.2 Mn(thd)₃-Hq-systemet

Pulse- og renseparametere for Mn(thd)₃-Hq-systemet ble bestemt med QCM som for de andre systemene. I **Figur 64** er det vist hvordan masseendringen per syklus endrer seg som funksjon av pulse- og rensetider for Mn(thd)₃ og Hq. Masseendringen oppnår et tydelig toppunkt ved 0,5 s Mn(thd)₃-pulsetid før den avtar. Det oppnås ikke metning for variasjonen i Hq-pulsetid. Variasjonene i rensetiden viser ikke større tegn til CVD-vekst ved korte rensetider. Eksperimentet ble gjentatt med endring av standardverdien for Mn(thd)₃-pulsetid fra 1 s til 0,5 s, **Figur 65**. Variasjonen i Mn(thd)₃-pulsetid viser samme form, nå med toppunkt ved 0,25 s. Det oppnås nå metning for økende Hq-pulsetid. På grunnlag av disse resultatene ble det bestemt at 0,5 s / 1 s / 5 s / 5 s Mn(thd)₃-puls/rens/Hq-puls/rens skulle brukes for deponering av film for videre studier.

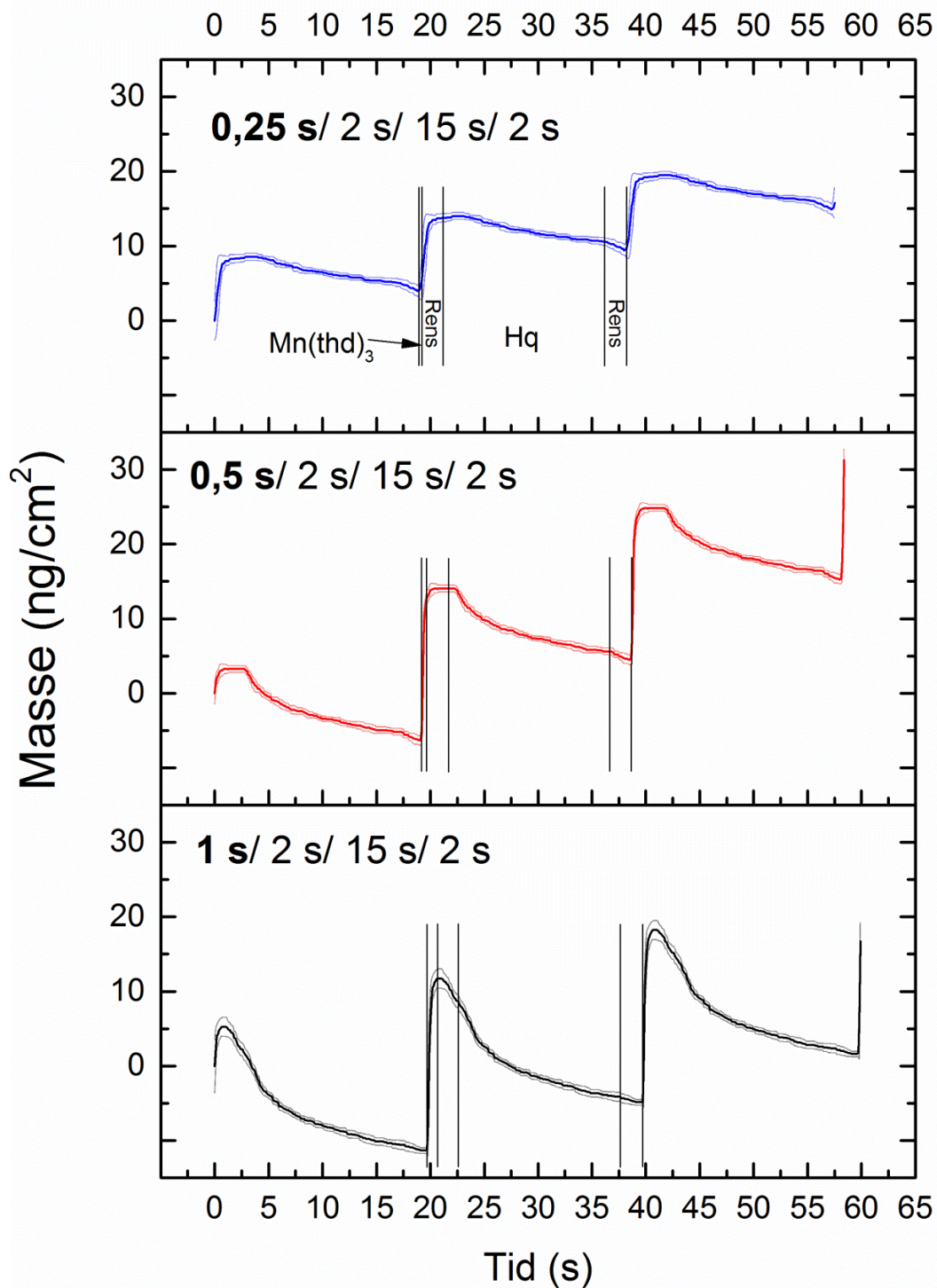


Figur 64: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Mn(thd)₃ og Hq ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Mn(thd)₃-puls/rens/Hq-puls/rens var 1 s/2 s/15 s/2 s.



Figur 65: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for Mn(thd)₃ og Hq ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis Mn(thd)₃-puls/rens/Hq-puls/rens var 0,5 s/2 s/15 s/2 s.

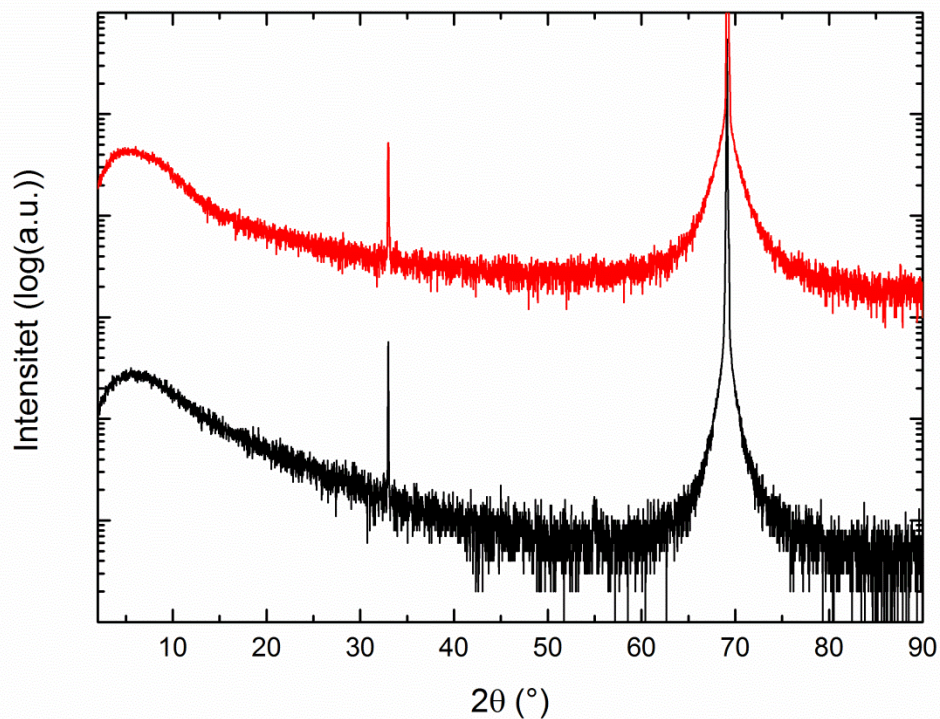
På grunn av formen på grafen for variasjon i Mn(thd)₃-pulsetid ble det ikke utført et eksperiment med lengre eksponeringer av forløperne. I stedet viser **Figur 66** hvordan massen endrer seg under tre forskjellige deponeringer som tilsvarer punktene i **Figur 64** hvor pulsetiden av Mn(thd)₃ er henholdsvis 0,25 s, 0,5 s og 1 s. Det er tydelig at stigningstallet for deponeringen med 0,5 s Mn(thd)₃-puls er større enn for de to andre.



Figur 66: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for tre deponeringer i Mn(thd)₃-Hq-systemet. Deponeringsparameterne er gitt i figuren for henholdsvis Mn(thd)₃-puls/rens/Hq-puls/rens. De tre viste syklusene i hver deponering er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (svakere linjer).

Den utradisjonelle formen på grafene for variasjon i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetiden ble verifisert ved å deponere filmer på Si(100) ved 225 °C med parametrene 0,5 s/ 1 s/ 5 s/ 5 s og 2 s/ 1 s/ 5 s/ 5 s for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -puls/rens/Hq-puls/rens. Filmen med den første deponeringssekvensen hadde en vekstrate på 0,12 Å/syklus (1000 sykluser) og filmen med den andre deponeringssekvensen hadde en vekstrate på 0,027 Å/syklus (5000 sykluser), begge bestemt med ellipsometri. Det ble senere deponert en ny film med den første deponeringssekvensen, og denne hadde en vekstrate på 0,17 Å/syklus (7000 sykluser), noe som illustrerer hvor følsomt systemet er overfor pulsetiden av $\text{Mn}(\text{thd})_3$. Vekstraten ble også undersøkt ved høyere deponeringstemperaturer. Vekstraten til to filmer deponert ved 250 og 275 °C, begge med sekvensen 0,5 s/ 1 s/ 5 s/ 5 s, ble bestemt til henholdsvis 0,0075 og 0,0016 Å/syklus. En deponering med samme sekvens ved 225 °C på rustfritt stål hadde en vekstrate på 0,13 Å/syklus.

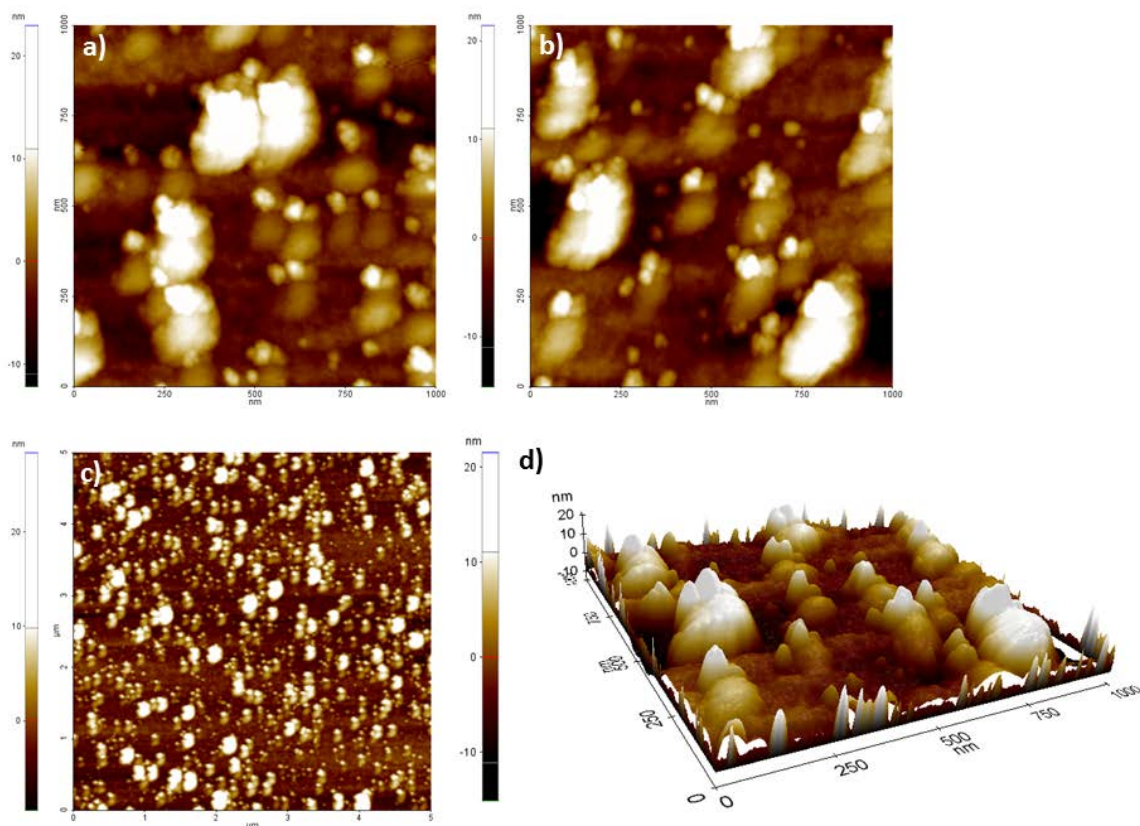
Eventuell krystallinitet ble undersøkt med XRD for en film som ble deponert ved 225 °C, **Figur 67**. Det ble ikke detektert andre krystallinske faser enn de som kommer av Si(100)-substratet.



Figur 67: θ - 2θ -diffraktogram av en film i $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet, deponert ved 225 °C. Et diffraktogram av Si(100)-substrat er vist som referanse.

Topografien ble undersøkt med AFM for en film deponert ved 225 °C, **Figur 68**, og viser tydelige elementer i overflaten med en gjennomsnittsstørrelse på 200 nm.

Overflateruheten er 5,58 og 5,66 nm for målingene utført over $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, henholdsvis for **a)** og **b)**, og 5,02 nm for målingen utført over $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (**c)**). Det ble utført målinger med både 0,5 Hz (**a)**) og 0,2 Hz (**b)**) skannerate, men disse viser ingen tydelig forskjell i bildekvaliteten.



Figur 68: Topografien til en film av Mn(thd)₃-Hq-systemet deponert ved 225 °C målt med AFM. De to øverste målingene er utført over 1 x 1 μm² og med en skannerate på 0,5 og 0,2 Hz for henholdsvis a) og b). Bilde c) viser en måling utført over 5 x 5 μm² med 0,5 Hz skannerate og d) er et 3D-bilde av målingen i b). Filmen er 121 nm tykk.

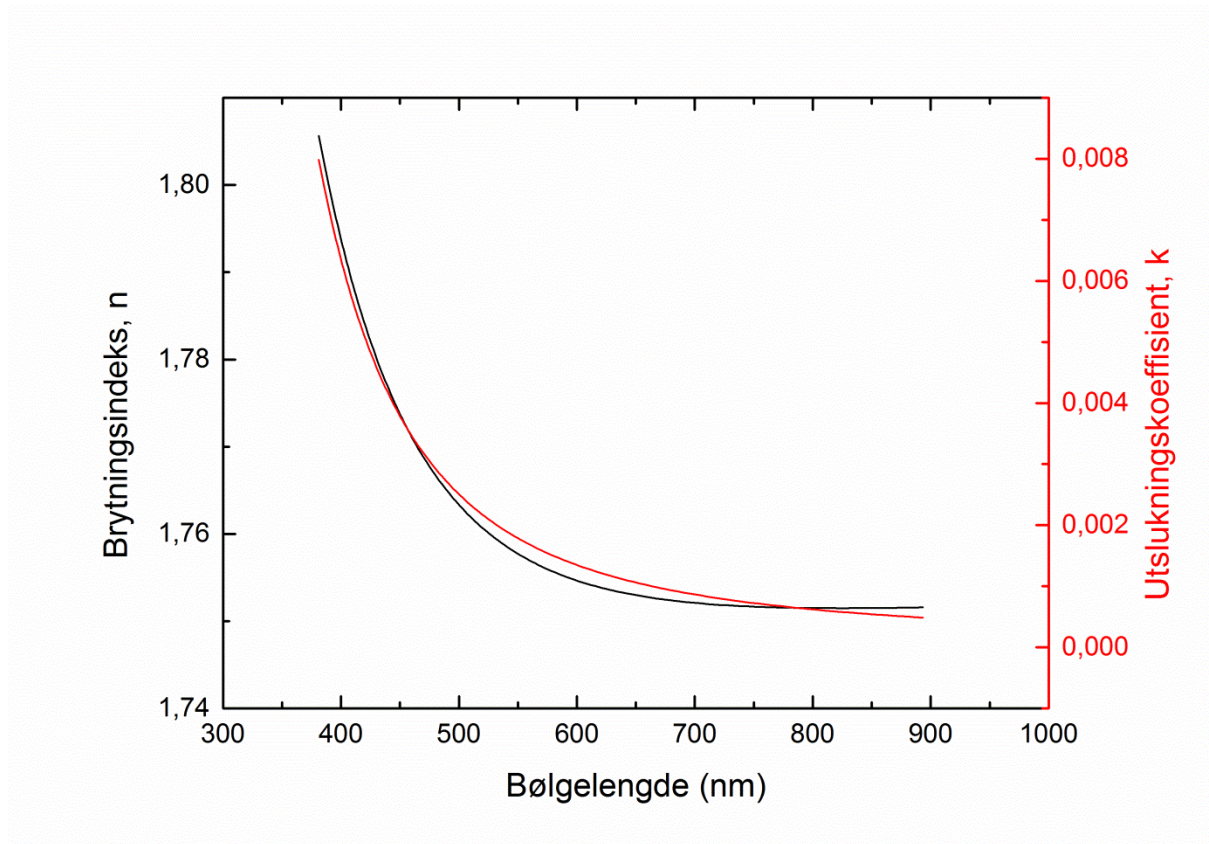
Ruheten ble bestemt til 0,99 nm med XRR. Tettheten og tykkelsen fra samme måling ble bestemt til henholdsvis 1,93 g/cm³ og 123,6 nm.

Tettheten av Mn-atomer ble bestemt ved hjelp av XRF for en film som ble deponert ved 225 °C. Utifra antagelsen om at filmen bestod av MnO ble det beregnet en tetthet på 133 mg/m². Tykkelsen ble bestemt til 121,21 nm med ellipsometri. Tettheten av Mn-atomer

$$\text{er derfor } \frac{0,133 \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \cdot \left(10^{-9} \frac{\text{m}}{\text{nm}}\right)^2}{70,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 121,21 \text{ nm}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = \frac{9,31}{\text{nm}^3}.$$

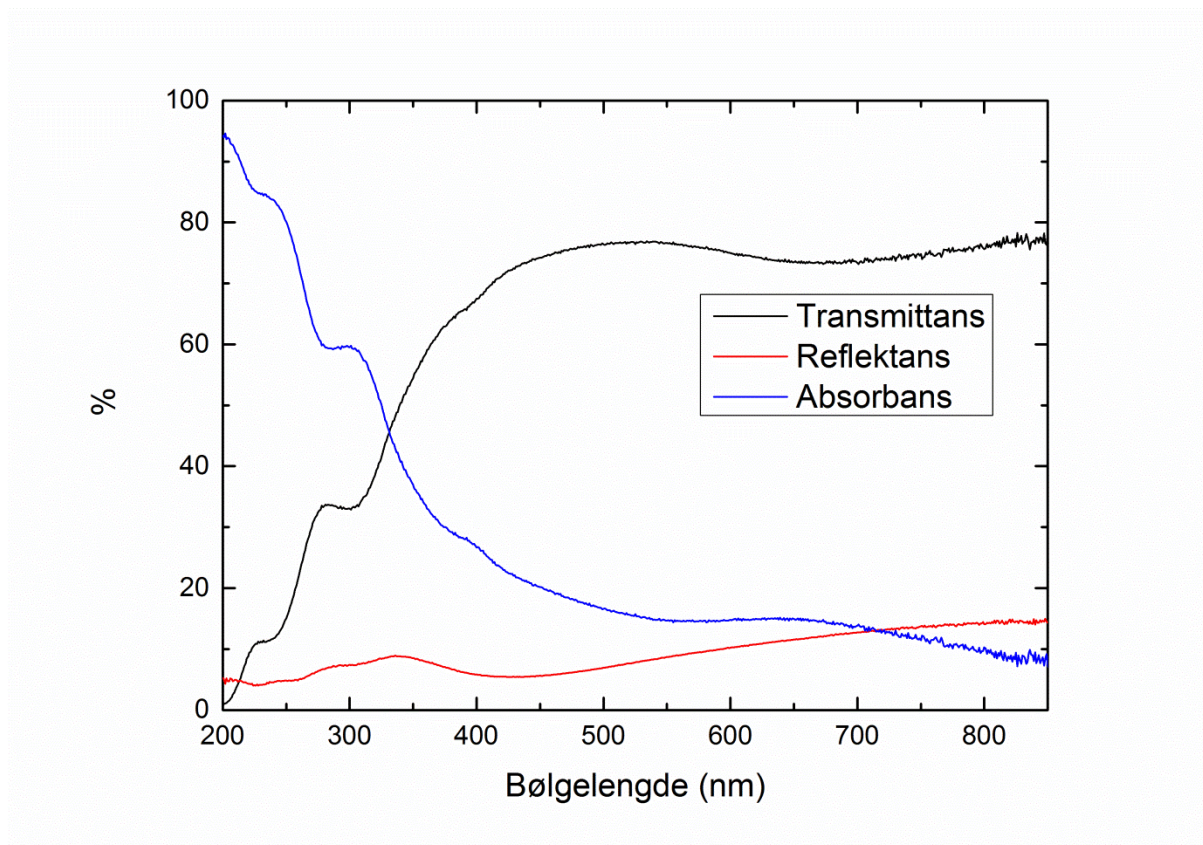
Optiske egenskaper

De optiske konstantene ble bestemt ved hjelp av ellipsometri og tilpasning av måledataene til en Cauchy-funksjon, **Figur 69**.



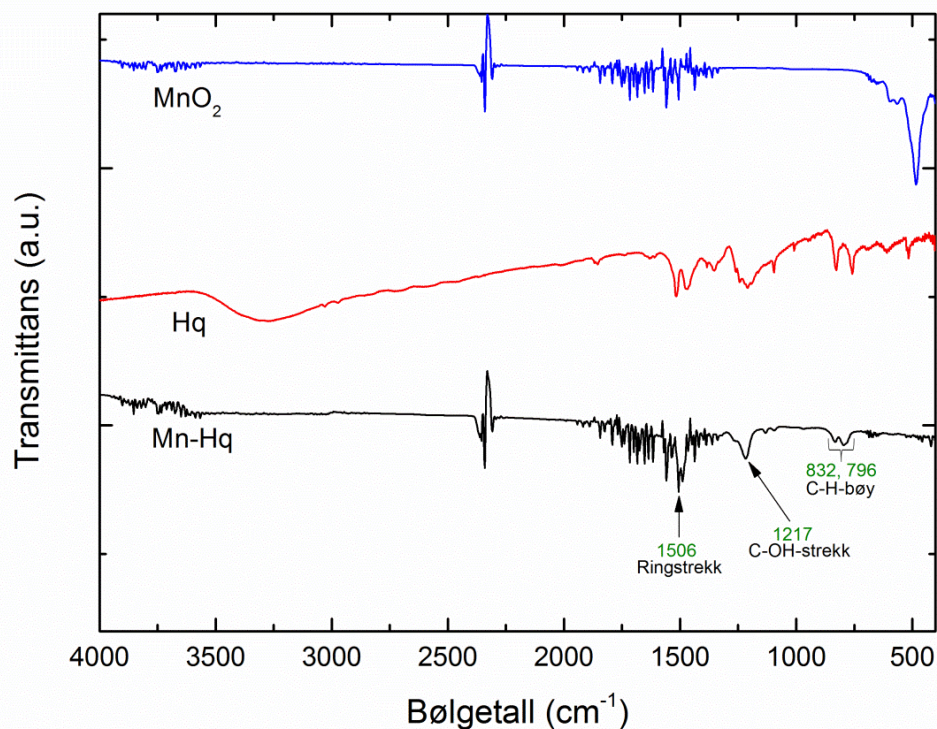
Figur 69: Brytningsindeks (n, svart) og utslukningskoeffisient (k, rød) som funksjon av bølgelengde for en film av $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C beregnet ved hjelp av spektroskopisk ellipsometri og tilpasning til en Cauchy-funksjon.

Transmittansen og reflektansen til en film deponert ved 225 °C på amorf SiO_2 ble målt med UV-Vis-NIR-spektroskopi, **Figur 70**.



Figur 70: UV-Vis-spektroskopiske målinger av $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C på SiO_2 -substrat.

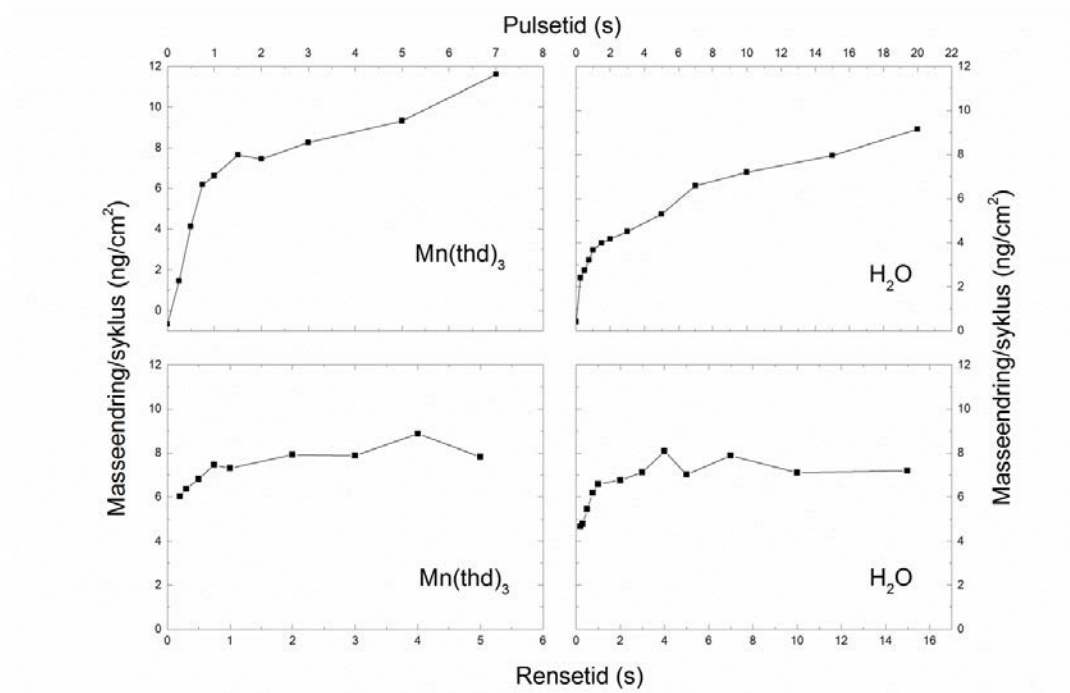
Transmittansen i IR-området ble undersøkt ved hjelp av FTIR-spektroskopi og sammenlignet med målinger av Hq i KBr-skive og tynnfilm av MnO_2 , **Figur 71**. Det er både likheter og forskjeller mellom hybridfilmen og pulver av ren Hq. Absorpsjonsbåndet mellom ca. 3580 og 3000 cm^{-1} i Hq-spektret, som kan tilskrives $-\text{OH}$ -grupper, er borte i spektret til hybridfilmen. Figuren viser hvilke vibrasjonsmoduser som kan tilskrives noen utvalgte absorpsjoner.



Figur 71: FTIR-spektrum av $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C. Spektre av Hq (sammenpresset i KBr-skive) og en tynnfilm av MnO_2 deponert med $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og ozon ved 225 °C er vist som referanse. MnO_2 - og Mn-Hq -spektrene har effekter fra bakgrunnen.

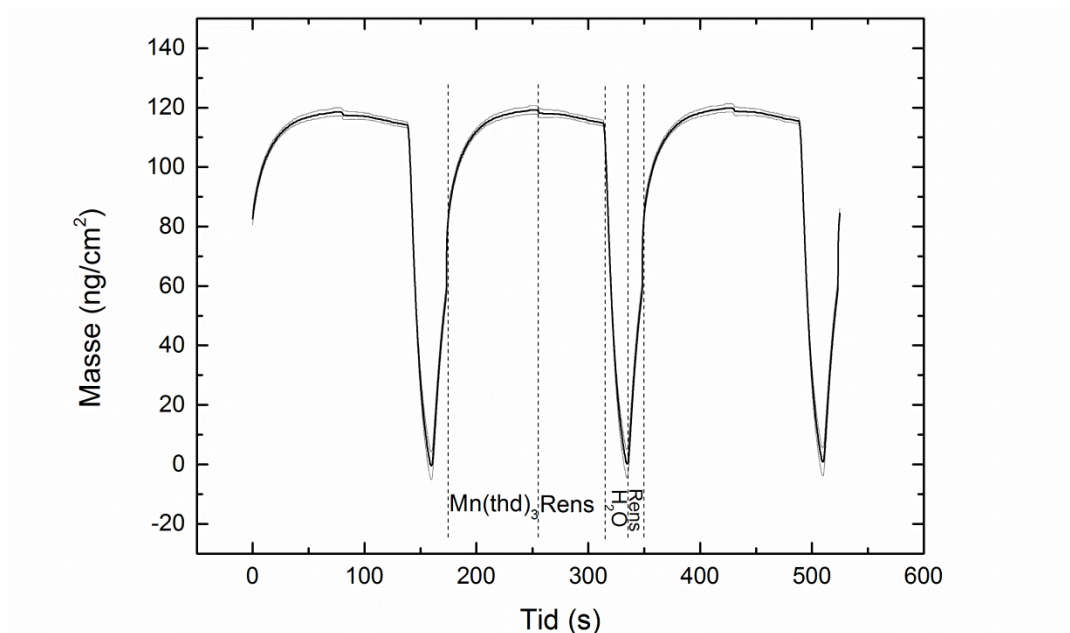
4.2.3 $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-H}_2\text{O}$ -systemet

Pulse- og renseparametere for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-H}_2\text{O}$ -systemet ble undersøkt med QCM som for de andre systemene. I **Figur 72** er det vist hvordan masseendringen per syklus endrer seg som funksjon av pulse- og rensetider for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og vann. Det oppnås ingen klar metning av masseendringen for økende pulsetider, men stigningstallet avtar for begge forløperne. Begge rensevariasjonene viser at masseendringen flater ut for lange rensetider, men at den har en uvanlig reduksjon ved korte rensetider.



Figur 72: Masseendring per syklus som funksjon av pulse- og rensetid for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og vann ved 225 °C. Parameterne som ble holdt konstant for henholdsvis $\text{Mn}(\text{thd})_2$ -puls/rens/ H_2O -puls/rens var 1 s/2 s/15 s/2 s.

Analysen av vekstdynamikken ved lengre eksponeringer av forløperne er vist i **Figur 73**.



Figur 73: Masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Mn}(\text{thd})_3 + \text{H}_2\text{O}$: $\text{Mn}(\text{thd})_3/\text{rens}/\text{H}_2\text{O}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste syklusene er identiske og

er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer).

Det ble ut ifra parametervariasjonene i **Figur 72** deponert en film ved 225 °C med deponeringssekvensen $\text{Mn}(\text{thd})_3/\text{rens}/\text{H}_2\text{O}/\text{rens} = 2 \text{ s}/1 \text{ s}/7 \text{ s}/4 \text{ s}$ og 6000 sykluser. Denne hadde en tykkelse på 15,87 nm foran i reaksjonskammeret og 9,83 nm bak. Tilsvarende vekstrater er henholdsvis 2,65 og 1,64 pm/syklus.

5 Diskusjon

I denne delen vil resultatene som er funnet under arbeidet med oppgaven bli diskutert nærmere og de forskjellige materialsystemene vil bli sammenlignet og sett opp imot en større helhet. Resultatene diskuteres ut ifra fire naturlige kategorier; vekst, struktur, optiske egenskaper og elektriske og magnetiske egenskaper.

5.1 Vekst

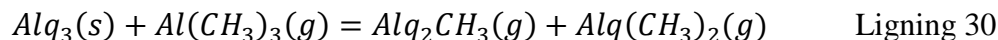
QCM-analysen av pulseparameterene til $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet, **Figur 16**, viser et forskjellig forløp for metningskurvene til $\text{Co}(\text{thd})_2$ og 1,4-bdc når disse pulser. Det er mulig å oppnå noe større masseendring per syklus for lange $\text{Co}(\text{thd})_2$ -pulser enn for lange 1,4-bdc-pulser. I tillegg til den molare masseforskjellen mellom de to forløperne kan en forklaring på dette være at de kjemisk bundne $\text{Co}(\text{thd})_x$ -fragmentene dekker et mindre areal, og kan dermed pakkes tettere, enn de bundne tereftalsyremolekylene. Det kan tenkes at en viss andel av syremolekylene fester seg med en liten vinkel i forhold til overflaten og eventuelt reagerer med begge OH-gruppene. Denne oppførselen er sannsynligvis mindre vanlig for slike aromatiske karboksylsyrer enn for tilsvarende lineære karboksylsyrer siden en benzenring er mindre bevegelig enn en mettet karbonkjede.

Det må imidlertid nevnes at selve hurtigheten for metning også avhenger av både forløperens damptrykk og reaktiviteten mellom forløperen og overflaten.

Tilsvarende undersøkelse for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet, **Figur 35**, viser at masseendringen ikke oppnår metning for variasjonen i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -pulsetiden. Dette kan tyde på CVD-vekst og kan komme av at en av renseperiodene ikke er lange nok. Det er tydelig at masseendringen fortsetter å avta for økende rensetider etter Hq-pulsene og at den faste verdien på 2 s ikke er tilstrekkelig for å fjerne alt av fysisorbert forløper. Til tross for dette viser variasjonen i Hq-pulsetiden selvhindrende vekst for økende pulsetider.

I $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet ble det vist at økende $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetider kunne føre til en avtagende vekstrate, **Figur 48**. Dette kan komme av en type etsning, for eksempel ved at

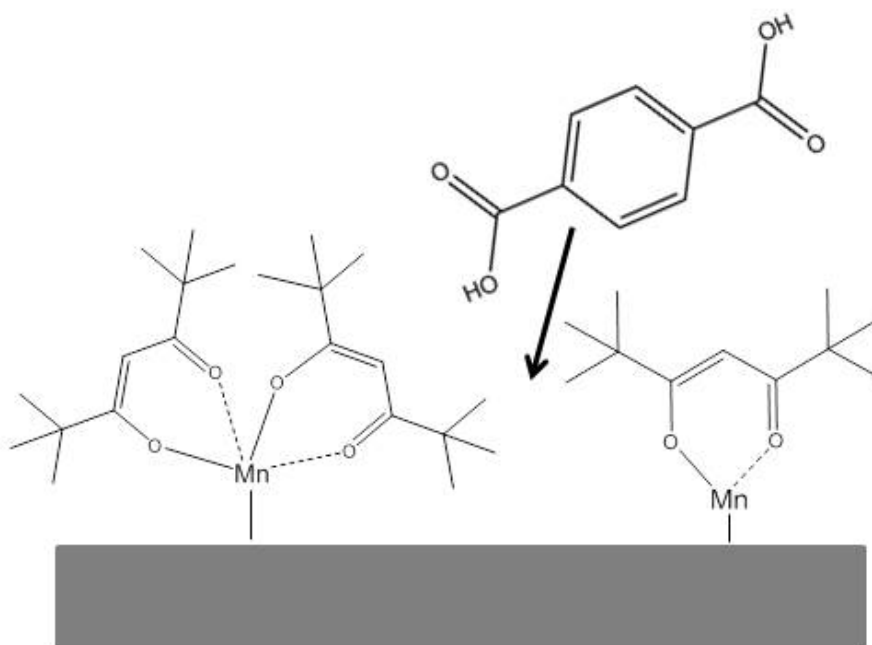
det dannes flyktige komplekser. Det er tidligere funnet at overskudd av TMA under vekst av et molekylært Alq_3 -materiale førte til betydelig etsning av filmen, beskrevet med ligning 30 ($q = 8$ -hydroksykinolin) [27]:



Det kan tenkes at en lignende reaksjon skjer under pulsing av $Mn(thd)_3$. Det er derimot lite sannsynlig at en tilsvarende molekylær struktur vil finnes for $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet siden tereftalsyre er en parasubstituert aromatisk toprotisk syre som heller vil danne kovalente nettverk. Når de faste parameterne for henholdsvis $Mn(thd)_3$ -puls/rens/1,4-bdc-puls/rens ble endret fra 2,5 s/ 2 s/ 4 s/ 2 s til 1 s/ 2 s/ 15 s/ 2 s viste variasjonene i pulsetiden av begge forløperne typisk ALD-vekst, **Figur 49**. Kortere $Mn(thd)_3$ -pulser og lengre 1,4-bdc-pulser kunne dermed ha ført til en overflate med høyere konsentrasjon av tereftalsyremolekyler slik at en etsningsreaksjon ikke var energetisk foretrukket. Verdien på masseøkningen blir også mye høyere ved økende $Mn(thd)_3$ -pulsetid enn ved økende 1,4-bdc-pulsetid, noe som kan sammenlignes med tilsvarende situasjon og diskusjon for $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet nevnt over, dog at forskjellen er vesentlig større for $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet (her er også standardverdien for 1,4-puls 15 s, i forhold til 4 s for kobolt-systemet).

En lignende situasjon ble funnet for $Mn(thd)_3$ -Hq-systemet, hvor økende $Mn(thd)_3$ -pulser førte til mindre vekst, **Figur 64**. Dette skjedde imidlertid da de faste pulse- og renseparameterne var 1 s/ 2 s/ 15 s/ 2 s, som ble funnet å være ideelt for $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet. Dette fenomenet var naturlig nok fortsatt tilstede da den faste verdien for $Mn(thd)_3$ -pulsetiden ble redusert til 0,5 s, **Figur 65**, men da endret grafen for variasjon av Hq-pulsetiden seg fra en CVD (ikke selvhindrende)-lignende vekst til en ALD (selvhindrende)-vekst. Forskjellen i denne antatte etse-egenskapen mellom $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet og $Mn(thd)_3$ -Hq-systemet kan komme av forskjeller i hvordan de to organiske linkerne binder seg til $Mn(thd)_x$ -fragmentene. Hydrokinon er også kjent som et reduksjonsmiddel, [65], så det kan tenkes at kovalente bindinger brytes samtidig som Hq oksideres (danner dobbeltbindinger mellom oksygen og benzenring).

Siden de observerte resultatene er gitt som masseendringer per syklus, kan en alternativ forklaring på fenomenet med avtagende vekstrate for lengre pulsetider med $\text{Mn}(\text{thd})_3$ være basert på steriske effekter. Det er mulig at reaksjon med de organiske molekylene er avhengig av angrep direkte på Mn-atomet samtidig som thd-liganden(e) er bundet til Mn (fire-senter intermediat). Det må da være tilstrekkelig med plass rundt $\text{Mn}(\text{thd})_x$ -fragmentet for det innkommende organiske molekylet, som muligens må orientere seg med en vinkel i forhold til overflaten for å reagere. Jo mer overflaten blir mettet med $\text{Mn}(\text{thd})_3$ (ved økende pulsetid), desto mindre plass blir tilgjengelig for de organiske molekylene. **Figur 74** illustrerer denne situasjonen. Dette kan dermed føre til en lavere vekstrate.



Figur 74: Sterisk hindring av reaksjon mellom $\text{Mn}(\text{thd})_x$ -grupper og et innkommende 1,4-bdc-molekyl.

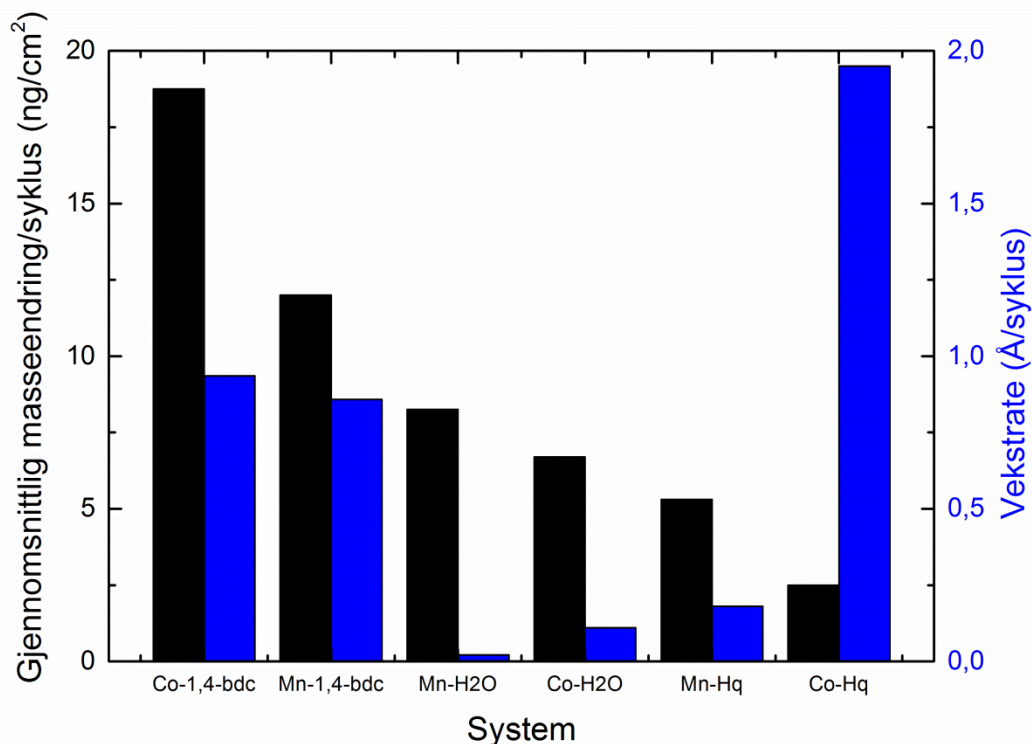
I alle materialsystemene er det innbyrdes samsvar mellom de forskjellige parametervariasjonene, det vil si at masseendringen er nogenlunde den samme i punktene hvor deponeringssekvensen er lik de faste standardverdiene. Forskjeller kan blandt annet komme av endring i damptrykk av den sublimerte forløperen på grunn av at overflatearealet av den faste forløperen avtar ettersom mer og mer blir sublimert (det er

viktig å huske på at punktene som sammenlignes ikke nødvendigvis svarer til metning av overflaten). En annen faktor som kan føre til forskjeller mellom identiske deponeringer på forskjellig tidspunkt i en QCM-måling er at ruheten til filmen kan øke og at det effektive overflatearealet dermed også øker. Dette vil føre til at mer forløper kan reagere. Som vist i resultatdelen er mesteparten filmene som ble deponert i dette arbeidet veldig flate, slik at en ruhetsøkning ikke vil være en viktig faktor. Referansegrunnlag av oksider, som kan bli lagt mellom hybriddeponeringene, kan derimot føre til en større ruhet.

Med tanke på de relative masseendringene per syklus for de forskjellige materialsystemene er det mulig å observere en trend. Det ble gjort et anslag for den gjennomsnittlige masseendringen for hvert system ved å se på verdien for masseendringen for hver parametervariasjon hvor grafen flatet ut, for så å finne gjennomsnittet av disse verdiene. For $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc- og $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemene ble verdiene tatt fra den siste QCM-målingen som ble utført for hvert av disse. For begge systemene ble heller ikke verdien for variasjonen i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetid ble tatt med i beregningene. Den siste bestemmelsen skyldtes, for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet, den overdimensjonerte verdien for denne variasjonen i forhold til resten av parametervariasjonene, og, for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet, den utypiske formen med avtagende masseendring. **Figur 75** viser en sammenligning av alle materialsystemene og det er tydelig at systemene med 1,4-bdc som linker har størst masseendring, vannsystemene har lavere verdier og systemene med Hq har de minste masseendringene. 1,4-bdc-systemene viser at koboltssystemet har høyest verdi, mens for de andre systemene har de manganholdige materialene høyest verdi. $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet hadde imidlertid hatt større masseendring enn $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet hvis verdien for variasjonen i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetid hadde blitt tatt med i beregningen (rundt 40 ng/cm^2).

Figuren viser også vekstraten til deponerte filmer og disse verdiene følger ikke samme trend som masseendringene per syklus fra QCM-målingene (det er imidlertid viktig å huske på at disse eksperimentene er utført for forskjellige deponeringssekvenser, også innad en metode). Systemene basert på tereftalsyre har ganske lik vekstrate og vannsystemene samt $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet har alle vekstrater under $0,2 \text{ Å/syklus}$. Både masseendringene og vekstratene viser høyest verdier for 1,4-bdc-systemene, hvis man ser

bort fra $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet, som viser mye høyere vekstrater. Dette systemet hadde varierende vekstrater for identiske deponeringer og hadde også kraftige gradienter. Dette, sammen med QCM-målingene, **Figur 35**, som viser ikke-selvhindrende vekst for økende $\text{Co}(\text{thd})_2$ -pulsetid, indikerer en ukontrollerbar, CVD-lignende vekst for dette systemet ved 225 °C.



Figur 75: Gjennomsnittlig masseendring per syklus målt med QCM (svart) og vekstrate til deponerte filmer målt med ellipsometri (blå), begge ved 225 °C, for materialsystemene som ble undersøkt i denne oppgaven. Beregningene av masseendringene er forklart i teksten. Vekstratene er gjennomsnitt av foran og bak i rekasjonskammeret og for $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet er det vist gjennomsnitt av to filmer, henholdsvis med 1,94 og 1,96 Å/syklus vekstrate. Formlene for metallforløperne er skrevet uten thd på grunn av plassmangel.

Disse relative verdiene for masseendringer og vekstrater kan bli sett i sammenheng med relative reaktiviteter mellom de forskjellige forløperparene. Syrekonstanten til en forbindelse forteller noe om reaktivitet og $\text{pK}_{\text{a}1}$ er 3,51 for 1,4-bdc, 9,96 for Hq og 14 for

vann. Det betyr at reaktantene i denne rekkefølgen har avtagende tendens til å reagere med et proton. Masseendringene i **Figur 75** viser at 1,4-bdc-systemene har høyest verdier, noe som stemmer overens med at tereftalsyre har størst pK_a . Det at H_2O -systemene har større masseendring enn Hq-systemene på tross av de relative pK_a -verdiene indikerer at det er flere faktorer, som steriske og andre kinetiske energibidrag, som fører til det observerte resultatet. Vekstratene viser, med unntak av $Co(thd)_2$ -Hq-systemet, en trend som samsvarer med reaktiviteten basert på pK_a -verdier. Som nevnt over er $Co(thd)_2$ -Hq-systemet forbundet med mindre vekstkontroll enn de andre systemene og har dessuten den minste masseendringen i **Figur 75**.

Et viktig poeng er at masse- og tykkelsesendringer per syklus ikke nødvendigvis kan relateres til reaktivitet. Noen åpenbare faktorer som påvirker disse verdiene er henholdsvis den molare massen og den tredimensjonale utstrekningen til forløperne, eller den delen av forløperne som blir igjen i den resulterende filmen. Uttrykket *reaktivitet* kan også bli brukt for å beskrive forskjellige egenskaper og aspekter til en reaktant, eller en sammensetning av reaktanter. Det kan være snakk om hvor mange andre reaktanter den reagerer med, hvilke omgivelser (som temperatur og trykk) den reagerer ved og om både termodynamiske og kinetiske drivkrefter for reaksjon, hvor begge ofte avhenger av temperatur. For studier av vekst av tynne filmer kan reaktiviteten derfor også forstås som hvor fort forløperne reagerer med overflaten (reaksjonsrate). En ren termodynamisk analyse av reaktiviteten er ikke mulig for dette oppsettet siden systemet ikke er i likevekt (det pulses hele tiden inn ny forløper eller renssegass). Reaksjonsraten kan derimot bli undersøkt ved å se på kurven for variasjon i pulseparametere og hvor raskt det oppnås metning.

Masseendringen per syklus som funksjon av pulsetid for $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet, **Figur 16**, har et relativt høyt stigningstall i starten av variasjonene av begge forløperne (før enten stigningstallet avtar eller grafen flater ut) i forhold til både $Co(thd)_2$ -Hq-systemet og $Mn(thd)_3$ -1,4-bdc-systemet, **Figur 35** og **Figur 49**. Sistnevnte har derimot lik form på 1,4-bdc-variasjonen som $Co(thd)_2$ -1,4-bdc-systemet, men oppnår metning ved tre sekunder istedenfor ett. $Mn(thd)_3$ -Hq-systemet er vanskeligere å analysere på grunn av den avtagende masseendringen ved lengre $Mn(thd)_3$ -pulsetider, men variasjonen

i Hq-pulsetid har en form som ligner på tilsvarende variasjon i $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet. For $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-H}_2\text{O}$ -systemet kan ikke variasjonen i metallforløperen sammenlignes, men variasjonen i vann-pulsetid har tilsvarende høye stigningstall i første del av grafen som syre-variasjonen i det tilsvarende kobolt-systemet. Metning oppstår faktisk også her ved ca. ett sekund (det er kun en svak masseøkning etter dette). Dette viser at reaktiviteten kan betraktes som relativt lik mellom $\text{Co}(\text{thd})_2$ -systemene med henholdsvis 1,4-bdc og vann, til tross for forskjellen i både masseøkning og vekstrate, som vist i **Figur 75**. En sammenligning av $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-H}_2\text{O}$ -systemet, **Figur 72**, med det tilsvarende 1,4-bdc-systemet viser at masseendringen har høyere stigningstall helt i starten av begge pulsegrafene for vann-systemet, men at den fortsetter å øke og ikke oppnår metning for lengre pulsetider. Argumentene i dette avsnittet, som baserer seg på formen til grafene over variasjon i pulseparametere, følger nogenlunde samme trend som verdiene i **Figur 75**, bortsett fra for vann-systemene. Det er viktig å huske på at alle måtene å analysere veksten, eller reaktiviteten, til systemene på er sensitive overfor hvilke temperaturer eksperimentene ble utført ved og hvilke verdier for pulse- og renseparametere som ble holdt konstante under QCM-målingene.

Deponeringene på stål viser at hybridmaterialene har ca. samme vekstrate på dette substratet som på Si(100), utenom $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet, hvor vekstraten er ca. 0,9 % av mesteparten av vekstratene på Si(100). Det faktum at dette materialet har den største veksten på silisium, men den laveste veksten på stål er ikke lett å forklare, men må ha sammenheng med overflatekjemien i begynnelsen av deponeringen. Stålsubstratene var plassert i omtrent samme posisjon i reaksjonskammeret for de forskjellige materialsystemene.

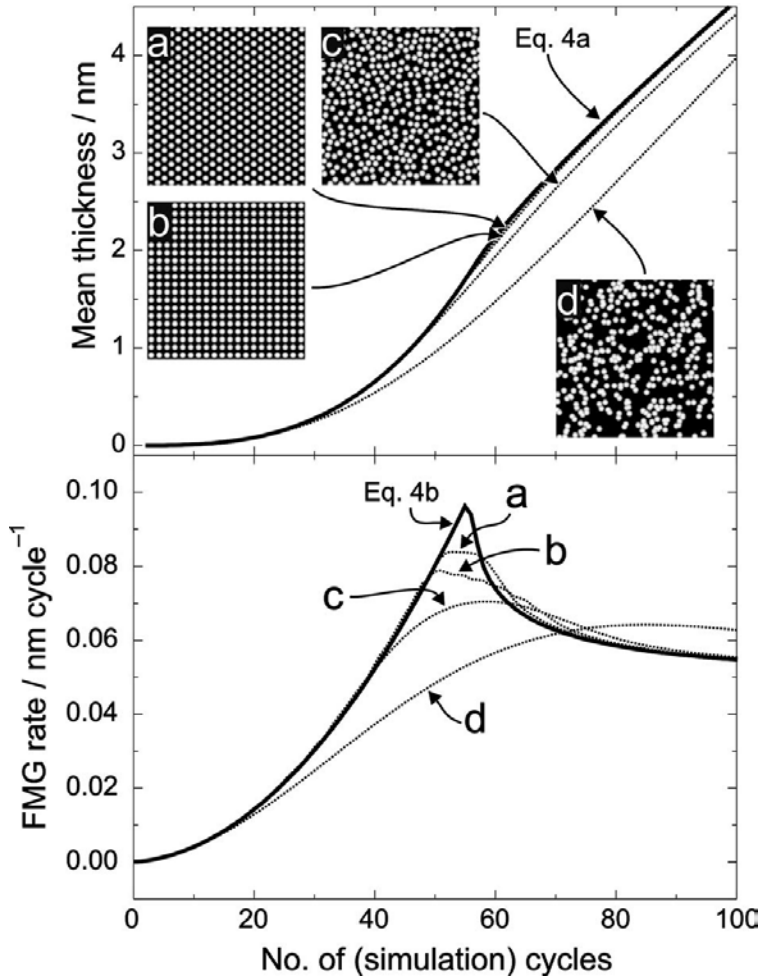
Eksperimentene med lengre pulse- og rensetider viser nogenlunde lik trend som vekstratene. Tereftalsyresystemene har størst masseendring per syklus, mens $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-H}_2\text{O}$ -, $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-H}_2\text{O}$ - og $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemene har mindre masseendring. Det er imidlertid tydelig at renseperioden i alle systemene ikke er tilstrekkelig for å fjerne alt av fysisorbert forløper, særlig etter metallforløperne, som i disse tilfellene har relativt unaturlig lange pulsetider. Disse masseendringene er derfor ikke like egnet til å trekke konklusjoner om reaktivitet som resultatene diskutert over. Av samme grunn er også de

beregnete verdiene for x , antall thd-ligander som forsvinner under pulsing av metallforløperne, forbundet med en viss usikkerhet (i Appendix er flere alternative QCM-målinger vist).

Uansett kan en x -verdi mellom 0 og 1 i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -systemene forklares ved at noen $\text{Co}(\text{thd})_2$ -komplekser fester seg slik at de beholder begge thd-ligandene. Det kan da tenkes at koboltatomet binder seg til et oksygenatom, enten det i karbonylgruppen i tereftalsyren eller det i hydroksylgruppen som finnes i både hydrokinon og tereftalsyre. Ved pulsing av den organiske forløperen vil så begge thd-ligandene reagere og desorbere. En x -verdi mellom 1 og 2 i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -systemene kan forklares ved at noen $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -komplekser reagerer med én thd-ligand, mens andre reagerer med to. Under pulsingen av de organiske forløperne vil de gjenværende thd-ligandene så reagere. Siden denne manganforløperen er treverdig og begge de organiske forløperne er toprotiske vil ladningsbevaring gi en støkeometri i materialet med to manganatomer for hver tredje organiske linker, hvis man ser bort fra at det skjer en redoksreaksjon i løpet av ALD-prosessen. I de nevnte reaksjonsprosessene er det også sett bort fra at thd-ligander kan forbli i filmen. Hvis dette er tilfellet vil den andre delen av deponeringssyklusen (pulsing og rensing av organisk forløper) få en større relativ masseendring (eventuelt mindre negativ) i forhold til den første delen. Dette vil påvirke den beregnede verdien av x forskjellig avhengig om forholdet mellom de to masseendringene er positivt eller negativt (dette forholdet som funksjon av x har en asymptotisk avhengighet, se **Figur 81** i Appendix for illustrasjon).

Veksten av hybridmateriale på ren gulloverflate, som ble undersøkt med $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet, **Figur 18**, viser en tiltagende masseøkning i løpet av de første 40 syklusene før en stabil vekstrate blir oppnådd. Formen på slike masseøkninger i starten av deponeringer har tidligere blitt undersøkt ved bruk av geometriske prinsipper for å modellere såkalt substratbegrenset vekst, det vil si vekst av film på et substrat hvor det ikke er tilstrekkelig antall reaktive seter [66]. Dette er et godt bilde på situasjonen når hybridfilmen deponeres direkte på ren gulloverflate, hvor det vil være et visst antall reaktive seter, som -OH-grupper. Det ble antatt at det i starten av deponeringen blir dannet øyer av materialet, som så øker i størrelse før de gror inn i hverandre. Det ble

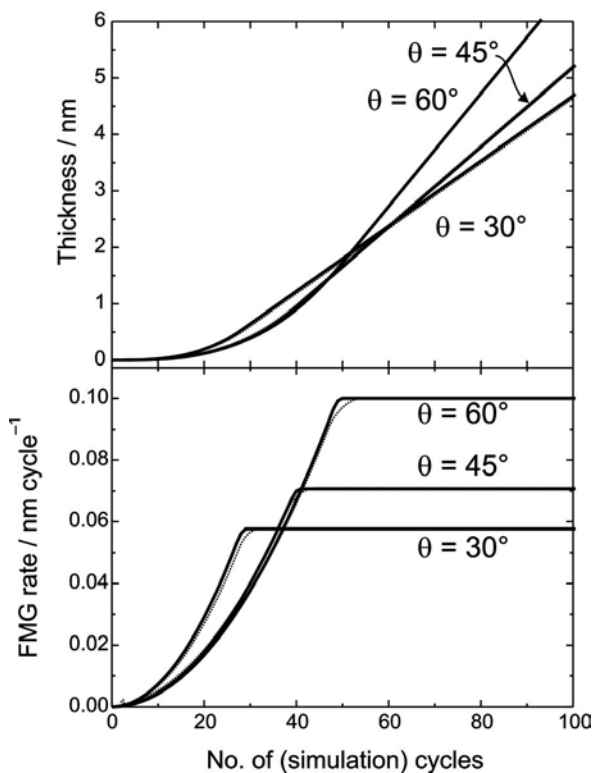
funnet analytiske uttrykk for utviklingen av tykkelsen og vekstraten til filmen som funksjon av radiusen til øyene. Det ble undersøkt to hovedtyper av øyformer, halvkuler og kjegler. I **Figur 76** vises resultatet av beregninger utført for halvkuleformede øyer i et heksagonalt og kubisk mønster, samt for tilfeldig distribuerte øyer.



Figur 76: Sammenligning av den analytiske modellen for halvkuleformede øyer (ligning 4 i referansen) og simuleringer som benytter numerisk integrasjon for distribusjon av øyer i a) heksagonal, b) kubisk, c) 75 % tilfeldig og d) 0 % tilfeldig mønster (hvor %-verdien anslår hvor stor del av avstanden mellom to ordnede øyer som er minimumsverdien til avstanden mellom to tilfeldig plasserte øyer). Bildene representerer topografien til øyene etter 40 sykluser for et simuleringsrom på $100 \times 100 \text{ nm}^2$, hvor størrelsen på en celle er $0,1 \times 0,1 \text{ nm}^2$. Den øverste figuren viser gjennomsnittstykkelsen til filmen og den nederste figuren viser den deriverte i form av gjennomsnittsvekstraten. Parameterne som ble benyttet i denne illustrasjonen er $r_0 = 0 \text{ nm}$, $\Delta r = 0,05 \text{ nm/syklus}$ og $N_d = 0,04 \text{ øyer/nm}^2$, hvor r_0 er radiusen til øyene før beregningen, Δr er vekstraten normalt på øyoverflaten og N_d er tettheten av øyer. Tatt fra [66].

Det som stemmer best med resultatet i denne oppgaven er beregningene for tilfeldig posisjonerte øyer, siden disse har en ganske jevn tykkelsesøkning, til forskjell fra de veldefinerte mønstrene som har en skje-formet region i starten av deponeringen. Grunnen til at tilfeldig posisjonerte øyer fører til en mer jevn økning av tykkelsen til filmen er at de gror inn i hverandre på forskjellig tidspunkt (ved forskjellig antall sykluser) slik at det ikke oppstår ett punkt hvor alle øyene går fra å være isolert til å være tilknyttet øyene rundt seg og at dermed vekstraten avtar drastisk på grunn av at overflatearealet avtar.

Beregningene i [66] for kjegleformede øyer viste tilsvarende jevne tykkelsesøkninger, særlig for store kjeglevinkler (vinkelen mellom substratplanet og kjeglesiden), **Figur 77**. Halvkuleformede og kjegleformede øyer er imidlertid generelt gode tilnærminger for henholdsvis amorfe og polykrystallinske materialer. Det er derfor lite sannsynlig at Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet vokser som kjegleformede øyer siden filmene deponert ved samme temperatur som QCM-målingene ble funnet å være tilnærmet helt flate med AFM og XRR, og XRD viste at materialet hovedsaklig er amorft.



Figur 77: Sammenligning av modellen for kjegleformede øyer (ligning 6 i referansen, hele linjer) og simuleringer (striplede linjer) av øyer med kjeglevinkler $\theta = 30^\circ$, 45° og 60° . I alle beregningene ble

det benyttet et heksagonalt øymønster og parameterne $r_0 = 0 \text{ nm}$, $\Delta r = 0,05 \text{ nm/syklus}$ og $N_d = 0,04 \text{ øyer/nm}^2$. Den øverste figuren viser gjennomsnittstykkelsen til filmen og den nederste figuren viser gjennomsnittsvekstraten. Tatt fra [66].

Veksten av de forskjellige hybridssystemene på tykkere grunnlag av henholdsvis de samme materialene ble vist å være rimelig lineær, **Figur 19**, **Figur 37** og **Figur 51**. QCM-målingen av Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet viste imidlertid en mer stabil vekstrate enn de tilsvarende målingene av Co(thd)_2 -Hq-systemet og Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet (Mn(thd)_3 -Hq-systemet ble ikke målt grunnet tekniske årsaker). Dette kan komme av deponeringssekvensene som ble brukt for de ulike lineæritetstestene. For Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet var sekvensen 1,5 s / 1 s / 3 s / 0,5 s for henholdsvis Co(thd)_2 / rens / 1,4-bdc / rens, hvilket ser ut til å være et godt valg for ALD-vekst ut ifra parametervariasjonene for dette systemet, **Figur 16**. For de to andre systemene var sekvensen 3 s / 2 s / 2 s / 1 s for de respektive forløperparene. Ut ifra de tilhørende parametervariasjonene, **Figur 35** og **Figur 48**, er det tydelig at denne deponeringssekvensen mest sannsynlig er langt fra ideell for ALD-vekst av disse systemene. De samme argumentene kan brukes for å forklare forskjellen i masseendring iløpet av de 300 syklusene; Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet har en endring på nesten 6000 ng/cm^2 , mens Co(thd)_2 -Hq- og Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemene har endringer på henholdsvis ca. 300 og 375 ng/cm^2 .

Vekstraten som funksjon av deponeringstemperatur ble undersøkt grundigst for systemene med tereftalsyre som linker. Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet ble vist å ha en vekstrate som avtok for høyere deponeringstemperatur, **Figur 20**. Lavere vekstrate ved høyere deponeringstemperatur er konsistent med at flere forløpermolekyler desorberer fra overflaten på grunn av termisk energi. Forløpermolekylene som forblir kjemisk bundet vibrerer også kraftigere ved høyere temperaturer, og kan dermed føre til sterisk hindring av overflaten, slik at reaktive seter blir overskygget. Det effektive arealet det da opptar kan tilnærmes med en sirkel med radius lik lengden på molekylet. Det kan også bli nok termisk energi til at noen molekyler kan reagere med begge ender på overflaten slik at de vil kunne skjerme reaktive seter for innkommende forløpere.

For Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet, **Figur 52**, kan disse argumentene benyttes for første halvdel av måleserien (fram til $275 \text{ }^\circ\text{C}$), men for høyere temperaturer kan det være en

kombinasjon av effekter som fører til de målte resultatene. En økning av vekstraten ved høyere deponeringstemperaturer kan generelt komme av at forløperne får mer termisk energi til å overkomme reaksjonsbarrieren, men om dette bidrar til den synlige økningen foran i kammeret over 300 °C er lite trolig. Det kan isteden tenkes at $\text{Mn}(\text{thd})_3$ delvis dekomponerer (mister en eller to av ligandene) slik at en større andel av forløperen kan binde seg til overflaten.

Det ble også observert tykkelsesgradienter gjennom reaksjonskammeret, og at disse skiftet retning mellom 300 og 325 °C. Filmene deponert ved 325 og 350 °C har tykkeste film foran i kammeret, noe som er vanlig for deponeringer som ikke har hatt tilstrekkelige pulsetider og/eller renssetider for henholdsvis metning av overflaten og rensing av kammeret. Det er imidlertid en motsatt trend som vises for temperaturer mellom 225 og 300 °C. Det er nærliggende å tro at dette er relatert til den avtagende masseendringen for lengre $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetider som er vist i **Figur 48**. Hvis man antar, som nevnt over, at en overflate som har høyere konsentrasjon av $\text{Mn}(\text{thd})_x$ -fragmenter fører til sterisk hindring av innkommende 1,4-bdc-molekyler og at det samtidig ikke oppnås metning av slike fragmenter gjennom hele reaksjonskammeret vil det kunne oppstå en gradient som øker bakover i kammeret. Det ble også observert at en reduksjon av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetiden førte til at gradienten skiftet retning og ble mindre ved 225 °C, noe som kan komme av en tilsvarende reduksjon av en slik sterisk effekt.

Alt i alt er det tydelig at vekstraten er mindre avhengig av deponeringstemperaturen for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet, hvor den ligger mellom 0,9 og 0,5 Å/syklus, enn for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet, hvor den faller fra 0,94 til 0,07 Å/syklus. For mangan-systemet kan området mellom 275 og 300 °C sees som et tilnærmet flatt ALD-vindu.

Materialsystemene med hydrokinon som linker viser også en vekstrate som avtar med økende deponeringstemperatur. Vekstraten i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet synker fra 0,12 Å/syklus ved 225 °C til 0,0075 Å/syklus ved 250 °C og videre til 0,0016 Å/syklus ved 275 °C. Denne kraftige reduksjonen i vekstrate mellom 225 og 250 °C kan komme av at det lokale maksimumet i vekstraten ved 0,5 sekunder $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -pulsetid, **Figur 64**, blir flyttet ved høyere temperatur.

Det er tidligere vist at $\text{Mn}(\text{thd})_3$ dekomponerer ved 240 °C ved bruk av temperaturgradientovn (ved ca. 1 mbar trykk) [67], og vist for vekst av MnO_2 fra $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og O_3 [64], noe som taler imot den relativt flate temperaturavhengigheten opp til 350 °C i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet. Det ble derimot ikke bestemt om denne dekomponeringen var homogent eller heterogent aktivert og det er også funnet at bruk av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ i kombinasjon med $\text{La}(\text{thd})_3$ eller $\text{Ca}(\text{thd})_2$ for deponering av henholdsvis LaMnO_3 og CaMnO_3 førte til høyere termisk stabilitet av $\text{Mn}(\text{thd})_3$ [68, 69]. Dette ble forklart ved at thd-ligandene interagerte med La- eller Ca-atomene i overflaten og førte til selvhindrende vekst. For hybridsystemene i dette arbeidet er det kun én type metallsentre for hvert materialsystem. Det kan likevel tenkes at de organiske komponentene i filmene fører til en høyere termisk stabilitet av metallforløperne, enten ved interaksjon mellom thd-ligandene og de aromatiske linkerne eller ved en annen effekt på bindingene mellom overflaten og de innkommende metallforløperne som er annerledes enn ved vekst av MnO_x . Slike effekter kan tenkes komme av elektronisk induksjon som følge av egenskapene til de organiske linkerne i filmen. Dette har imidlertid ikke blitt undersøkt nærmere i dette arbeidet.

5.2 Struktur

På grunnlag av XRD-data kan det konstateres at alle materialsystemene til en stor grad er amorfe. Dette har også blitt observert i andre arbeider med ALD-vekst av organisk-uorganiske hybridmaterialer [17-19]. Tendensen til å danne amorfe stukturer ved vekst av slike materialer med ALD kan være et resultat av at forløpermolekylene fester seg i en uordnet struktur på overflaten og orienterer seg i forskjellige retninger før metning av overflaten blir oppnådd. Dette kan særlig være tilfellet for organiske molekyler som kan ha tilstrekkelig fleksibilitet for forskjellige orienteringer og potensiale til å reagere med flere ender. Til forskjell fra andre syntesemetoder av hybridmaterialer (hovedsaklig metallorganiske nettverksstrukturer, MOF), som solvotermisk syntese, blir det i ALD ikke brukt et løsningsmiddel som kan fungere som strukturdirigerende molekyler. Det er heller ikke like stor mulighet for reorganisering via brytning av bindinger siden desorpsjon av forløpermolekyler oftest fører til at de blir ført ut av kammeret med

inertgassen. Temperaturene i reaksjonskammeret under en ALD-syntese, som ofte er i intervallet 150 – 350 °C, kan også være for høye til at en åpen, krystallinsk struktur vil være energetisk foretrukket.

Det ble i dette arbeidet likevel observert noen få refleksjoner med XRD-målinger med θ -2 θ -geometri. Co(thd)₂-Hq-systemet deponert ved 225 °C viste to diffraksjonstopper ved $2\theta = 11,4^\circ$ og $22,8^\circ$, **Figur 38**. Disse tilsvarer planavstander på henholdsvis 7,76 og 3,90 Å, hvor den første er ca. dobbelt av den andre. Vekstraten til systemet ble for to separate deponeringer vist å være ca. 1,95 Å. Dette er akkurat halvparten av den minste detekterte planavstanden. Det kan derfor tenkes at filmen består av en repeterende enhet i form av et todimensjonalt lag i samme plan som substratplanet og at det trengs to deponeringssykluser for å avsette den minste planavstanden. Ingen av refleksjonene tilsvarer et plan i Co₃O₄, men det nærmeste er (111)-planet ved $2\theta = 19^\circ$ [63].

Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet deponert ved 225 °C viste diffraksjonstopper ved $2\theta = 47,3^\circ$ og $55,0^\circ$, **Figur 53**, som tilsvarer planavstander på henholdsvis 1,92 og 1,67 Å. Vekstraten til dette systemet ble funnet å være 0,87 Å/syklus, som tilsvarer litt under halvparten av den minste planavstanden. Man kan igjen tolke dette som at to deponeringssykluser avsetter et lag i en struktur med en planavstand på 1,67 Å. For β' -MnO₂ kan man imidlertid forvente en refleksjon ved ca. $2\theta = 56^\circ$, som tilsvarer (211)-planet, og for Mn₃O₄ ved ca. 44° og 51° (henholdsvis for (220)- og (105)-planet) [64]. Det er derfor en mulighet at en liten mengde av den førsnevnte fasen kan finnes i filmen.

En lagdelt struktur er tidligere foreslått for en film deponert med L-glutaminsyre og TMA [70]. En diffraksjonstopp ved $2\theta = 4,5^\circ$, som tilsvarer en planavstand på 19,9 Å, ble forklart med at en slik struktur kunne ha blitt dannet [70].

Det at refleksjonene fra Co(thd)₂-Hq-systemet er synlige etter fire dager i Ar-atmosfære, men er forsvunnet etter tre dager i luft indikerer at materialet har reagert med luft. Dette er også tydelig ut ifra UV-Vis-resultatene, **Figur 40**, og den tydelige fargeendringen av filmen over tid, **Figur 41**. Det kan tenkes at de organiske linkerne blir oksidert til karbonylforbindelser av oksygenet i lufta. Det er vist at hydrokinon kan bli oksidert til 1,4-benzokinon ved reaksjon med molekylært oksygen ved 1 atm trykk og det er til og

med vist at denne reaksjonen kan bli katalysert av MOF-materialer med strukturen $M_3(\text{BTC})_2$ ($M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}$ eller Ni(II) ; BTC = benzen-1,3,5-trikarboksylat), hvor Co(II) -versjonen kan sammenlignes med den aktuelle filmen [65, 71]. Biproduktet H_2O , eller H_2O_2 , kan eventuelt inkorporeres i og/eller reagere med filmen.

Refleksjonene fra $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet var fortsatt synlige etter lang tid med oppbevaring i luft, noe som gir mening siden karboksylatlinkerne vil være stabile mot oksidasjon. Eventuelt betyr dette at det faktisk er litt β' - MnO_2 i filmen, som nevnt over.

Topografien til filmene ble undersøkt med AFM og det ble vist at både filmene i $\text{Co}(\text{thd})_2$ -1,4-bdc-systemet og filmene deponert mellom 225 og 300 °C i $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet hadde overflateruheter mellom 0,3 og 1 nm, **Figur 23** og **Figur 55**. Disse verdiene er på samme størrelsesorden som lengden til de organiske linkerne, så filmene kan betraktes som helt flate. Såpass flate filmer er vanlig for amorfe strukturer siden det i disse tilfellene ikke vil bli dannet krystalitter på overflaten. Disse resultatene styrker dermed argumentene fra XRD-målingene om amorfe strukturer. For $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-systemet er det observert større ruheter for filmene deponert ved 325 og 350 °C, noe som også er tydelig ut fra AFM-bildene, **Figur 54**, som viser definerte elementer i topografien. Det kan tenkes at ved høyere temperatur vil forløpermolekylene få mer termisk energi til å organisere seg i mer ordnede strukturer. Det ble derimot vist at filmene deponert ved disse temperaturene hadde lavere krystallinitet enn filmen deponert ved 225 °C ut ifra θ -2 θ -målinger, **Figur 53**. Det er mulig at disse målingene ikke er tilstrekkelige for å vise alle planavstandene i filmene. Filmen deponert ved 225 °C var også betydelig tykkere enn filmene deponert ved 325 og 350 °C (171 nm ift. 35 og 33 nm). En bedre teknikk for analyse av eventuelle krystallinske faser hadde vært GIXRD (grazing incidence x-ray diffraction). Det var imidlertid ikke mulig å bruke resultater fra denne teknikken grunnet tekniske årsaker.

Filmene i Hq-systemene ble vist å ha større ruheter; mellom 30 og 35 nm for $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet og mellom 5 og 5,7 nm for $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet. Førstnevnte har en topografi med elementer som ligner på krystalitter med skarpe kanter og definerte plan, **Figur 39**. Ut ifra XRD-målingene kan det tenkes at disse var krystallinske rett etter

deponering, men etter reaksjon med luft mistet noe av krystalliniteten samtidig som de beholdt den ytre formen. $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet har overflateelementer med mindre skarpe kanter, men de fleste har veldig lik form, i forskjellige størrelser, **Figur 68** (det kan hende at selve spissen har påvirket formen på elementene, men det må uansett ha vært en ruhet med denne dimensjonen i overflaten). Det er mulig at det finnes en ordnet struktur i dette materialet, selv om det ikke ble detektert noen krystallinske faser med XRD. Målingen ble også utført etter lengre tid med oppbevaring i luft, så en lignende situasjon som i $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet, med reaksjon med luft, kan ikke utelukkes.

Det kan se ut som at Hq-systemene generelt har større ruheter enn 1,4-bdc-systemene. Denne sammenligningen kan bli gjort fordi det ble utført AFM-målinger av tykkere filmer i 1,4-bdc-systemene som viste ruheter på 0,72 nm (Co -systemet, 167 nm tykk) og 0,38 nm (Mn -systemet, 171 nm tykk). $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ - og $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemene som ble målt hadde tykkelser på henholdsvis ca 380 og 123 nm. Det kan tenkes at hydrokinon som linker lettere fører til en ordnet struktur, enten under vekst eller ved reorganisering etter deponering. Sistnevnte mulighet kan hende skjer kun i overflaten.

Ruhetene fra XRR-målingene viser tilsvarende verdier som AFM-målingene, men ligger litt over disse (utenom for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet, hvor AFM-verdiene er størst). Forskjellene mellom disse to målemetodene kommer av at XRR beregner ruhet ved å måle tetthetsgradienten i overflatelaget, mens AFM måler den fysiske høyden til spissen eller kraften den påvirkes av.

Tetthetene av filmene deponert ved forskjellige temperaturer målt med XRR er mellom 2,0 og 2,6 g/cm³ for $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet og mellom 1,7 og 2,0 g/cm³ for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-1,4-bdc}$ -systemet ($\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet deponert ved 225 °C hadde en tetthet på 1,93 g/cm³). Noe av denne forskjellen kan forklares ved at kobolt har en større molar masse enn mangan (58,93 i forhold til 54,94 g/mol). XRF-resultatene viser at Co -systemet har 6,45 Co-atomer/nm³ og at Mn -systemet har 6,77 Mn-atomer/nm³, det vil si at de har relativt like tettheter av metallatomer. Det kan dermed hende at de organiske linkerne er tettere pakket i $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet og at dette bidrar til den høyere

tettheten. Ingen av systemene ser ut til å ha en tetthet som er tydelig avhengig av deponeringstemperaturen.

XRF-resultatene for $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ - og $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemene viser tettheter av metallatomer på henholdsvis 6,36 og 9,31 atomer/ nm^3 . $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq}$ -systemet er forbundet med en usikkerhet på grunn av at filmen kun er 16 nm tykk, som nevnt i resultatdelen. Resultatet for $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq}$ -systemet sett opp imot resultatene for 1,4-bdc-systemene kan forklares ved at Hq er en mindre linker enn 1,4-bdc og vil dermed føre til et materiale med høyere tetthet av metallatomer. XRF-resultatene for alle systemene kan også sammenlignes med tettheter av metallatomer i tilsvarende MOF-materialer og oksider av de samme metallene. En koboltholdig MOF som består av 1,4-bdc og pyrazin som linkere i tillegg til sentral-atomet har 3,586 Co-atomer/ nm^3 , dvs. 55,6 % av tettheten i Co-1,4-bdc-filmen [72]. Co_3O_4 har 45,498 Co-atomer/ nm^3 , dvs. 7 ganger tettheten i hybridfilmen [73]. En manganholdig MOF med pyridin-3,4-dikarboksylat som linker har 2,488 Mn-atomer/ nm^3 , dvs. 36,8 % av tettheten i Mn-1,4-bdc-filmen [74]. Tilsvarende har $\beta\text{-MnO}_2$ 35,98 Mn-atomer/ nm^3 , som er 5,3 ganger høyere tetthet enn i hybridfilmen [75]. Disse resultatene gir mening siden en krystallinsk MOF gjerne vil ha en mer åpen struktur og lavere tetthet enn et amorft hybridmateriale. Oksidene er forventet å ha høyere tetthet av metallatomer fordi ligandene mellom atomene, O^{2-} , er mindre.

5.3 Optiske egenskaper

De optiske konstantene som ble beregnet med ellipsometri lå i forskjellige intervaller for de ulike materialsystemene. $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc}$ -systemet hadde brytningsindekser mellom 1,5 og 1,75, **Figur 25**, og det tilsvarende Mn-systemet hadde verdier mellom 1,65 og 1,75, **Figur 57** (ved 632,8 nm bølgelengde). Den større spredningen hos Co-systemet kommer av filmen deponert ved 350 °C, som skiller seg ut fra resten. Den beregnede brytningsindeksen for denne filmen kan være forbundet med en viss usikkerhet på grunn av at filmen kun er 5,8 nm tykk. Ingen av systemene viste noen bestemt avhengighet av deponeringstemperaturen selv om n-verdiene i Mn-systemet økte mellom 225 og 300 °C før de deretter avtok. Utifra tetthetene til filmene er det heller ingen klar indikasjon på en slik avhengighet. Hq-systemene deponert ved 225 °C hadde n-verdier som økte med

kortere bølgelengder fra 1,6 til 1,75 og fra 1,75 til 1,8 for henholdsvis Co- og Mn-systemet, **Figur 44** og **Figur 69**. Co(thd)₂-Hq-systemet var det eneste som måtte modelleres med en annen funksjon enn Cauchy, noe som er naturlig utifra den tydelige fargen på filmen. De fleste filmene i 1,4-bdc-systemene ble godt tilpasset uten mulighet for absorpsjon ($k = 0$).

UV-Vis-resultatene viser også at begge 1,4-bdc-systemene er meget transparente i det synlige bølgelengdeområdet. Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet har en svak og bred absorpsjon med toppunkt ved 565 nm (2,2 eV), **Figur 27**. Dette kommer mest sannsynlig av Co-atomer som er koordinert i et ligandfelt dannet av karboksylatligander (komponentene kalles ikke ioner siden dette arbeidet ikke har vist graden av polarisasjon i metall-linker-bindingene). Den brede formen på absorpsjonen kan komme av den amorfe strukturen til materialet siden det da vil være mange forskjellige ligandfelt. Det er tidligere vist at en Co(II)-MOF med 2,5-dihydroksytetereftalsyre som linker har en bred absorpsjon ved 570 nm [76]. Denne ble tilskrevet overgangen $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(P)$ for Co²⁺-ioner i tetraedrisk koordinasjon.

Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet har ingen tilsvarende absorpsjonstopp, **Figur 58**. Dette var et uventet resultat siden Mn³⁺, som ble brukt som forløper, ville hatt et uoppkjøpt energinivå ledig for eksitasjon både i oktaedrisk og tetraedrisk koordinasjon. Fraværet av en slik absorpsjon indikerer at mangan kan ha blitt redusert til Mn²⁺ enten i løpet av, eller etter deponering. Mn²⁺ vil føre til 1:1-forhold mellom metall og linker. Som nevnt over viser XRF at Co(thd)₂-1,4-bdc- og Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet har veldig lik tetthet av metallatomer. Dette indikerer at det kan være samme forhold (1:1) i begge systemene.

Co(thd)₂-Hq-systemet viser en kombinasjon av kraftige absorpsjoner etter uttak av reaktoren, **Figur 40**. Absorpsjonstoppen ved 589 nm stemmer overens med den tydelige fiolette fargen til filmen. Mekanismen for denne absorpsjonen kan være av samme natur som den svake absorpsjonen ved 565 nm i Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet, men er forskjøvet mot høyere energi på grunn av andre metall-linker-interaksjoner. Som nevnt over kan utslettelsen av denne absorpsjonen etter oppbevaring i luft forklares ved oksidasjon av hydrokinonlinkerne. Absorbanskurven etter oppbevaring i Ar-atmosfære i 25 dager er

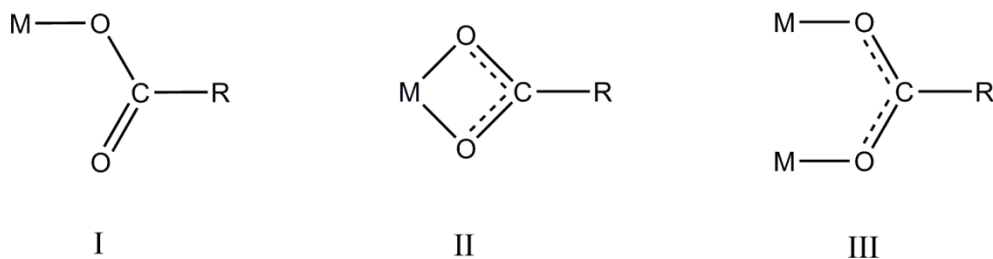
ganske lik målingen gjort rett etter deponering, men den er skiftet opp i intensitet i det synlige området. Dette kan komme av at filmen har undergått en strukturell reorganisering slik at flere Co-atomer har kommet inn i en koordinasjon som tillater absorpsjon.

I alle UV-Vis-målingene er det en kraftig absorpsjon som strekker seg mot UV-området fra ca. 350 nm for 1,4-bdc-systemene og ca. 400 nm for Hq-systemene. Disse absorpsjonene kan tilskrives de organiske linkerne siden UV-Vis-målingene av de rene organiske forløperne viser en kraftig reduksjon av reflektansen ved ca. de samme bølgelengdene, **Figur 28** og **Figur 42**. Aromatiske forbindelser har absorpsjoner i UV-Vis-området som skyldes elektroniske eksitasjoner i det konjugerte π -systemet.

FTIR-resultatene viser tilstedeværelse av de organiske molekylerne og at vibrasjonene av disse skiller seg fra de frie forløpermolekylerne, noe som skyldes koordinasjonen rundt metallsentrene. **Figur 79** viser alle spektrene som er målt i denne oppgaven. De brede båndene ved ca. $3350 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ og ca. $3580 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ som tilhører -OH-gruppene i henholdsvis tereftalsyre og hydrokinon er fraværende eller veldig svake i de tilsvarende hybridfilmene. Dette indikerer at alle, eller mesteparten av, de organiske forløpermolekylerne har reagert fullstendig. Isåfall er det imidlertid vanskelig å forklare absorpsjonene ved 1220 og 1217 cm^{-1} for henholdsvis $\text{Co}(\text{thd})_2\text{-Hq-}$ og $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-Hq-}$ systemene, siden disse korresponderer med -C-OH-strekk i alkoholer [52]. Slike absorpsjoner er vanligvis veldig sterke, så en liten konsentrasjon kan føre til en tydelig absorpsjon.

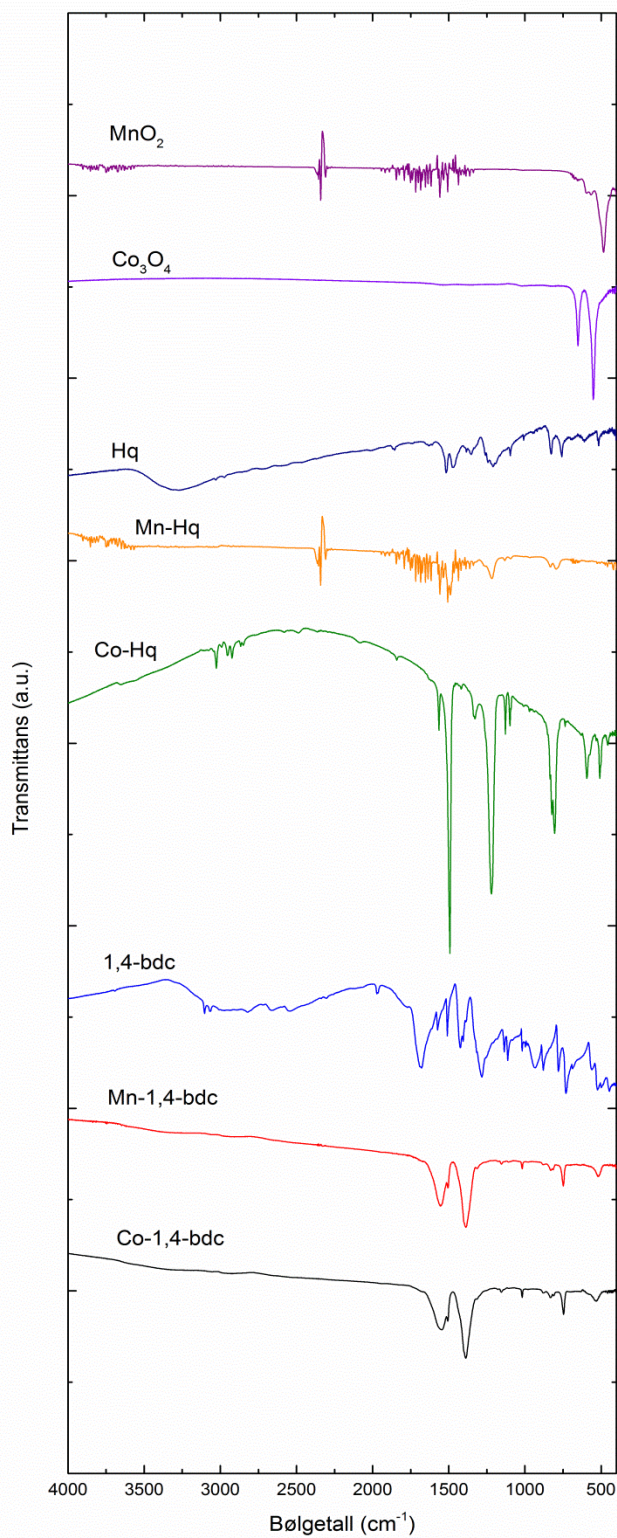
$\text{Co}(\text{thd})_2\text{-1,4-bdc-}$ og $\text{Mn}(\text{thd})_3\text{-1,4-bdc-}$ systemene har tilnærmet identiske spektra. Dette indikerer at 1,4-bdc koordinerer seg likt rundt kobolt og mangan, hvertfall med samme bindingsmodus. Splittingen av symmetrisk og antisymmetrisk -COO^- -strekk er 159 og 167 cm^{-1} for henholdsvis Co- og Mn-systemet. Det er tidligere vist at denne splittingen, kalt Δ , kan si noe om koordinasjonsmodusen til karboksylationet i metallkomplekser av karboksylsyrer [77]. Hvis Δ er større enn ca. 200 er karboksylationet bundet til metallet med kun en av oksygenatomene, **Figur 78** (unidentat, struktur I). Δ -verdier mellom 50 og 150 tilsvarer binding med begge oksygenene (bidentat/chelat, struktur II) og Δ -verdier

mellom 130 og 200 tilsvarer at de to oksygenatomene binder seg til hvert sitt metallatom (brobindende, struktur III). Splittingen observert i hybridfilmene indikerer derfor at 1,4-bdc hovedsaklig koordinerer seg til metallatomene på en brobindende måte, men det kan være innslag av bidentate koordinasjonsmoduser siden de observerte verdiene er i grenseland mellom de to typene og det vil være litt måleusikkerhet grunnet bredden på absorpsjonene.



Figur 78: Koordinasjonsmoduser for binding av karboksylationer til metaller; I unidentat, II bidentat (chelate) og III brobindende.

De få absorpsjonene i oksidfilmene kan tilskrives metall-oksygen-vibrasjoner.



Figur 79: Sammenligning av FTIR-spektrene av filmene deponert i denne oppgaven. Oksidene er deponert ved bruk av ozon.

5.4 Elektriske og magnetiske egenskaper

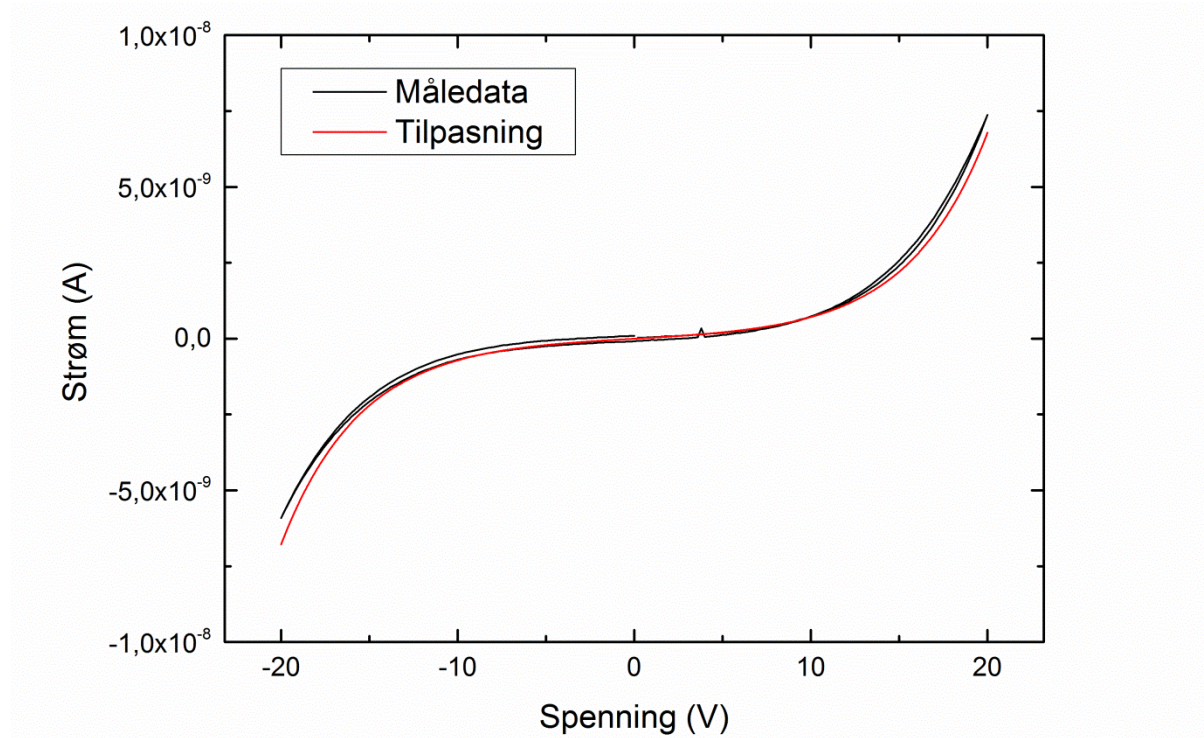
Strøm-spenning (I-V)-målingene av 1,4-bdc-systemene viser for både Co- og Mn-systemet strømmen som øker på en eksponensiell måte for økende spenninger, og for Mn-systemet også hystereseeffekter som avtar med økende ventetid mellom målepunktene, **Figur 31, 32, 61 og 62**. Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet har tilsynelatende høyere ledningsevne enn det tilsvarende Mn-systemet. Ved å lage en lineær regresjon av grafene kan man anslå en konduktivitet på $3,4 \times 10^{-8}$ S/m for koboltsystemet og $1,1 \times 10^{-11}$ S/m for mangansystemet. Det kan hende at Co-systemet har flere delokaliserte elektroner som kan bidra til elektrisk ledning. For begge systemene er uansett konduktiviteten meget liten, så filmene kan betraktes som relativt isolerende. Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet viser de tydeligste og mest stabile resultatene, så resten av diskusjonen vil være rettet spesielt mot dette systemet.

Selve formen på IV-kurvene, sammen med at strømmene er svært lave, indikerer at en tunneleringsmekanisme kan bidra til ledningen gjennom filmen, basert på ligning 16 i teoridelen. En mulig mekanisme for ledningen gjennom hybridfilmen er at elektronene tunnellerer over barrieren dannet av overgangen fra elektrode til film og deretter hopper videre, ved hjelp av termisk eksitasjon, mellom enhetene i filmen, enten fra molekyl til molekyl (som består av aromatiske π -systemer), metallsenter til metallsenter, eller en kombinasjon av disse. Metallsentrene kan fungere som intermediatelektroder som binder sammen de organiske molekylerne på samme måte som de molekylære elektroniske kretsene som er undersøkt i tidligere arbeider [56-60]. Overgangen fra elektrode til film kan også være dominert av termionisk emisjon. Målingene er utført ved romtemperatur, noe som mest sannsynlig vil gi nok termisk energi for en slik mekanisme. Under ledningsprosessen kan det tenkes at de aromatiske ringene fungerer som midlertidige ladningsreservoar og/eller at metallsentrene blir midlertidig redusert, noe som kan være tilfellet fordi mangan har flere stabile oksidasjonstall. Selv om filmen er ca. 190 nm tykk kan det hende at den effektive lengden til potensialbarrieren, ϕ , blir redusert på grunn av bildekrefter ved overgangene mellom elektrode og film. Siden hverken arbeidsfunksjonen eller elektronaffiniteten til filmen er kjent er det ikke mulig å beregne formen til ϕ .

I teoridelen ble det nevnt at det har blitt formulert et uttrykk for strømmen I over en tunneleringsbarriere som funksjon av den påsatte spenningen V over barrieren [58]. Dette uttrykket kunne tilpasses eksperimentelle data og er gitt ved:

$$I = \frac{1}{2}(ke^{aV} - ke^{-aV}) = k \times \sinh(aV) \quad \text{Ligning 18}$$

Det ble dermed forsøkt å tilpasse dette til I-V-kurven for Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet. Resultatet av denne tilpasningen er vist i **Figur 80**. De tilpassede parameterne er $a = 0,22426$ og $k = 1,5293 \times 10^{-10}$. I arbeidet hvor dette uttrykket ble formulert var de tilpassede parameterne $a = 1,35$ og $k = 2 \times 10^{-7}$ for en tunneleringsbarriere som bestod av et 2 nm tykt organisk lag mellom to metallelektroder med et areal på $30 \times 75 \text{ nm}^2$. Hybridfilmen som ble målt i dette arbeidet hadde en tykkelse på ca. 190 nm og et elektrodeareal på $5,41 \text{ mm}^2$. Parameteren k er analog til konduktansen $G = \frac{1}{R}$ for en lineær resistor. Ved å dele den tilpassede verdien for k på elektrodearealet og gange med filmtykkelsen, gitt som henholdsvis m^2 og m , får man en tallverdi på $5,43 \times 10^{-12}$, som kan sammenlignes med $1,1 \times 10^{-11} \text{ S/m}$, som ble funnet ved lineær regresjon av måledataene.



Figur 80: Tilpasning av ligning 18 til I-V-målinger av Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet.

Som nevnt over oppstår det også en hysteresekurve for strømmen gjennom filmen. Dette kan tolkes ut ifra ladningene som samles opp gjennom filmen under økning av spenningen og dermed danner et dipolmoment som er rettet langs overflatenormalen, det vil si kondensatoregenskapene til filmen. Når spenningen begynner å avta vil det elektriske feltet fra dette dipolmomentet motvirke det pålagte feltet slik at netto strøm vil være mindre enn ved oppladning av filmen. Når den pålagte spenningen er ved en tilstrekkelig lav verdi vil oppladningen dominere feltet i filmen og ladninger begynner å flytte seg mot denne spenningen. Derfor vil strømmen være negativ i et område med positiv spenning. Den samme mekanismen oppstår ved negativ pålagt spenning, da med ladningene byttet om. Når tidsrommet mellom hver endring i spenningen økes får de oppsamlede ladningene mer tid til å jevnes ut og strømkurvene for økende og synkende spenning blir mer like hverandre. Dette er tydelig i **Figur 61** og **Figur 62**, hvor hysteresekurvene blir smalere når ventetiden mellom hvert målepunkt økes. Tilsvarende egenskaper ble vist med de ferroelektriske målingene av begge 1,4-bdc-systemene, **Figur 33** og **Figur 63**, hvor det oppstår en hysteresekurve for polarisasjonen i filmene som funksjon av pålagt spenning. Denne hysteresen forsvinner når det legges til 0,5 sekunder mellom hvert målepunkt. Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet viser større polarisasjon enn Mn(thd)₃-1,4-bdc-systemet, noe som også er tydelig ut fra de tilhørende dielektrisitetskonstantene som ble regnet ut; $\epsilon_r = 5,289$ og $\epsilon_r = 1,408$ for henholdsvis koboltsystemet og mangansystemet.

Magnetiseringen av filmen i Co(thd)₂-1,4-bdc-systemet, **Figur 34**, øker med lavere temperatur og grafen for $1/M$ mot T viser en tilnærmet lineær form som kan ekstrapoleres til en negativ temperatur. Det var ikke mulig å få et godt kvantitativt estimat for mengden av Co-atomer som ble målt og det var usikkert hvor stort diamagnetisk bidrag som kom av substratet (TiO₂). Hvis man antar at dette bidraget var lite i forhold til de målte signalene går det an å drøfte de magnetiske egenskapene på en kvalitativ måte. Den lineære avhengigheten av $1/M$ som funksjon av temperatur følger Curie-Weiss lov, ligning 23, og det indikerer at materialet er paramagnetisk. Det at θ er negativ indikerer at det er en interaksjon mellom de individuelle magnetiske momentene som kan føre til en antiferromagnetisk ordening ved lave nok temperaturer. Det er ikke antydning til en slik

ordning i målingen av filmen, som går ned til 5 K. Siden Co-atomene (som kan sees på som Co^{2+} -ioner) mest sannsynlig er separert med ca. avstanden til et tereftalsyremolekyl kan det hende at en antiferromagnetisk ordning ikke vil oppstå før ved ekstremt lave temperaturer. Det kan da tenkes at de aromatiske linkerne kan føre til en superexchange mekanisme som gjør at Co-atomene retter momentet sitt motsatt av de nærmeste naboene. Det er tidligere funnet at en Co(II)-MOF med 1,4-bdc og benzotriazol som linkere har antiferromagnetiske interaksjoner ved temperaturer ned mot 2 K, [78].

6 Konklusjon

Dette arbeidet har vist vekst av organisk-uorganiske hybridmaterialer med ALD ved bruk av metallforløperne $\text{Co}(\text{thd})_2$ og $\text{Mn}(\text{thd})_3$ og de organiske molekylerne tereftalsyre (1,4-bdc) og hydrokinon (Hq). En stor del av oppgaven har vært forskjellige målinger av vekst, både via QCM-målinger (parametervariasjoner og forlengede pulse/renseparametere) og vekstrate. Det ble funnet at systemene med 1,4-bdc oppnådde metning for variasjoner i pulsetiden for begge typer forløpere. Disse ble deponert ved temperaturer mellom 225 og 350 °C og hadde vekstrater i intervallene 0,94 – 0,07 og 0,90 – 0,50 Å/syklus, henholdsvis for Co- og Mn-systemet. Hq-systemene viste mindre typisk ALD-vekst. $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -Hq-systemet hadde mindre masseendring per syklus for lengre manganpulser, noe som kan komme av enten en etsningsreaksjon eller sterisk hindring av reaktive seter for Hq. Filmene i dette systemet ble likevel uniforme og relativt reproducerbare. $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet viste flere utfordringer; det ble ikke oppnådd metning for økende koboltpuls og vekstraten til deponerte filmer var varierende og selektiv i forhold til substrat, i tillegg til at alle filmene hadde tydelige gradienter. Resultater som dette er uansett verdifulle siden de kan dirigere videre arbeid i riktig retning.

Egenskapene til hybridfilmene ble undersøkt med en rekke forskjellige karakteriseringsmetoder. De ble hovedsaklig vist å være amorfe og relativt flate. $\text{Co}(\text{thd})_2$ -Hq-systemet skilte seg ut, med overflateruheter mellom 19 og 35 nm. Topografielementene minnet om krystalitter, noe som kan sees i sammenheng med at filmen viste diffraksjonstopper ved $2\theta = 11,4^\circ$ og $22,8^\circ$, før disse forsvant etter oppbevaring i luft. Sammen med refleksene fra $\text{Mn}(\text{thd})_3$ -1,4-bdc-filmen ved $2\theta = 47,3^\circ$ og 55° kan dette representere lagdelte strukturer i filmene.

De spektroskopiske metodene (FTIR og UV-Vis) gav informasjon som at karboksylatgruppene hovedsaklig er bundet til metallsenterne på en brobindende måte og at materialene enten var transparente eller hadde absorpsjoner tilhørende metallatomene. XRR og XRF ble benyttet til å bestemme henholdsvis massetettheten og tettheten av

metallatomer. Filmene hadde relativt like tettheter av metallsentere, men Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet hadde litt høyere massetettheter enn det tilsvarende Mn-systemet.

En av de mest interessante egenskapene til filmene var den elektriske ledningen på tvers av filmtykkelsen, som ble grundigst undersøkt og analysert for Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet. Den eksponensielle formen på I-V-kurven, sammen med den relativt lave strømtettheten, indikerte at en tunneleringsmekanisme bidro til ledningstransporten, sammen med en termionisk emisjon. En god tilpasning til et uttrykk for tunneleringstransport styrket denne antagelsen. Materialet ble også vist å være tilnærmet helt transparent i det synlige bølgeområdet, så slike filmer kan for eksempel tenkes å bli benyttet i mikro- eller nanoelektronikk, hvor transparente tunneleringsbarrierer muligens kan bli nyttige. Det ble også vist at filmene har kondensatoregenskaper; $\epsilon_r = 5,289$ og $1,408$ for henholdsvis Co(thd)_2 -1,4-bdc- og Mn(thd)_3 -1,4-bdc-systemet. Magnetiske målinger av Co(thd)_2 -1,4-bdc-systemet viste paramagnetiske egenskaper, men kunne indikere at en antiferromagnetisk ordning kunne oppstå ved ekstremt lave temperaturer. Kombinasjoner av slike egenskaper er meget interessant å forske videre på siden det kan føre til helt nye applikasjoner i fremtiden.

7 Videre arbeid

Dette arbeidet strakk seg over flere typer karakteriseringsmetoder og dermed ble det ikke tid til å gå mer i dybden på de individuelle egenskapene. Det er flere faktorer som kan undersøkes nærmere for å forstå disse materialsystemene bedre. For eksempel bør det utføres QCM-eksperimenter ved flere temperaturer, da det er åpenbart at veksten avhenger av dette. For optimaliserte eller industrialiserte ALD-prosesser er heller ikke deponeringsparameterne studert nøye nok, noe som kan bli gjort ved å iterere seg fram til perfekte pulse- og renseparametere og deponeringstemperaturer. Interessante egenskaper som absorpsjon, luminescens, elektrisk ledning og magnetisk ordning kan bli nærmere undersøkt ved for eksempel å deponere materialene ved forskjellige temperaturer. Andre karakteriseringsmetoder, som SEM (scanning electron microscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) eller Hall-målinger, kan benyttes for å undersøke strukturene og egenskapene til filmene videre. Filmene kan også bli behandlet ved forskjellige atmosfærer og temperaturer for å undersøke kjemisk reaktivitet eller termisk stabilitet.

Andre metallforløpere er også interessante å utforske, som for eksempel de mer reaktive kompleksene $\text{Mn}(\text{etCp})_2$, CoCp_2 og $\text{CoCp}(\text{CO})_2$. Man bør også utvide vekstmulighetene av hybridmaterialer med ALD til å inkludere andre typer metaller, som nikkel eller jern. Andre typer organiske forløperne, som mettede eller umettede lineære dikarboksylysyrer, kan også undersøkes i kombinasjon med slike innskuddsmetaller.

Litteraturliste

- [1] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, 1992.
- [2] E. Britannica, mirror, vol 2014, Encyclopaedia Britannica Online Academic Edition, 2014.
- [3] H.A. Macleod, Thin-film optical filters, Second edition, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1986.
- [4] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier Inc., 2010.
- [5] C.R. Burch, Nature 122 (1928) 1.
- [6] K.C.D. Hickman, C.R. Sanford, Review of Scientific Instruments 1 (1930) 140-163.
- [7] M.R.a.M. Leskelä, Handbook of Thin Film Materials, in Atomic Layer Deposition, in: H.S. Nalwa (Ed.) vol 1, Academic Press, San Diego CA, 2002.
- [8] R.L. Puurunen, J. Appl. Phys. 97 (2005) 121301/121301-121301/121352.
- [9] H. Van Olphen, Science (Washington, DC, U. S.) 154 (1966) 645-646.
- [10] G. Kickelbick, Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [11] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 3042-3066.
- [12] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R.A. Fischer, Chemical Society Reviews 38 (2009) 1418-1429.
- [13] O. Shekhah, J. Liu, R.A. Fischer, C. Woll, Chemical Society Reviews 40 (2011) 1081-1106.
- [14] S.-L. Li, Q. Xu, Energy & Environmental Science 6 (2013) 1656-1683.
- [15] O. Nilsen, H. Fjellvaag, Thin films prepared with gas phase deposition technique, Universitetet i Oslo, Norway . 2006, p. 42 pp.
- [16] O. Nilsen, K.B. Klepper, H.O. Nielsen, H. Fjellvaag, ECS Trans. 16 (2008) 3-14.
- [17] K.B. Klepper, O. Nilsen, H. Fjellvag, Dalton Transactions 39 (2010) 11628-11635.
- [18] K.B. Klepper, O. Nilsen, P.A. Hansen, H. Fjellvag, Dalton Transactions 40 (2011) 4636-4646.

- [19] K.B. Klepper, O. Nilsen, T. Levy, H. Fjellvag, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2011) 5305-5312.
- [20] M. Leskela, M. Ritala, O. Nilsen, *MRS Bull.* 36 (2011) 877-884.
- [21] K.B. Klepper, (2011).
- [22] B.H. Lee, B. Yoon, A.I. Abdulagatov, R.A. Hall, S.M. George, *Advanced Functional Materials* 23 (2013) 532-546.
- [23] K.B. Gandrud, Thin films of multiferroic BiCoO₃ by ALD, Department of Chemistry, vol Master, University of Oslo, 2009.
- [24] E. Lindahl, M. Ottosson, J.-O. Carlsson, *Chem. Vap. Deposition* 15 (2009) 186-191.
- [25] A. Bhushan, H. Han, A. Sutherland, S. Boehme, F. Yaghmaie, C.E. Davis, *Appl. Organomet. Chem.* 24 (2010) 530-532.
- [26] A.A. Dameron, D. Seghete, B.B. Burton, S.D. Davidson, A.S. Cavanagh, J.A. Bertrand, S.M. George, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3315-3326.
- [27] O. Nilsen, K.R. Haug, T. Finstad, H. Fjellvag, *Chem. Vap. Deposition* 19 (2013) 174-179.
- [28] B. Yoon, Y. Lee, A. Derk, C. Musgrave, S. George, *ECS Transactions* 33 (2011) 191-195.
- [29] B. Yoon, J.L. O'Patchen, D. Seghete, A.S. Cavanagh, S.M. George, *Chem. Vap. Deposition* 15 (2009) 112-121.
- [30] A. Sood, P. Sundberg, M. Karppinen, *Dalton Transactions* 42 (2013) 3869-3875.
- [31] E.M. Thoresen, Syntese av porøse filmer av TiO₂ med ALD, Kjemisk institutt, vol Bachelor, Universitetet i Oslo, 2012.
- [32] A.I. Abdulagatov, R.A. Hall, J.L. Sutherland, B.H. Lee, A.S. Cavanagh, S.M. George, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 2854-2863.
- [33] P. Sundberg, M. Karppinen, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014) 968-974.
- [34] A. Sood, P. Sundberg, J. Malm, M. Karppinen, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6435-6439.
- [35] B.H. Lee, V.R. Anderson, S.M. George, *Chem. Vap. Deposition* 19 (2013) 204-212.
- [36] I. Vee, Prosjektoppgave i KJM2010:

Syntese av hybridssystemet Zn(1,4-bdc), Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo, 2010.

[37] O. Nilsen, Growth of thin films of functional oxides with the ALCVD method, Department of Chemistry, vol Dr., University of Oslo, Norway, 2003.

[38] S.M. George, A.W. Ott, J.W. Klaus, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 13121-13131.

[39] M. Ylilammi, Thin Solid Films 279 (1996) 124-130.

[40] PLO-10 Series Operation and Service Manual, INFICON Inc., 2007.

[41] G. Sauerbrey, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 155 (1959) 206-222.

[42] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide, Wiley, New York, 1999.

[43] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd, 2007.

[44] I. J. A. Woollam Co., CompleteEASE™ Data Analysis Manual, 2011.

[45] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, Wiley, United Kingdom, 2011, p. 420.

[46] D. Brandon, W.D. Kaplan, Microstructural Characterisation of Materials, Wiley, Chichester, England, 2008, p. 536.

[47] Bioimaging, vol 2012, 2008.

[48] T. Levy, Egenskaper til organisk-uorganiske hybridmaterialer, Kjemisk institutt, vol Master, Universitetet i Oslo, Oslo, Norway, 2011.

[49] Wikipedia, Root mean square, vol 2012, 2012.

[50] K. Wirth, A. Barth, X-Ray Fluorescence (XRF), vol 2014, Science Education Resource Center, Carleton College, http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html, 2013.

[51] A.B.P. Lever, Inorganic electronic spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1984, p. 864.

[52] J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, Handbook of Vibrational Spectroscopy - Volume 3: Sample Characterization and Spectral Data Processing, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

- [53] D.S. Campbell, A.R. Morley, Reports on Progress in Physics 34 (1971) 283.
- [54] J.G. Simmons, Journal of Physics D: Applied Physics 4 (1971) 613.
- [55] D.J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Second Edition, Pearson Education Inc., 2005.
- [56] N.J. Tao, Nat. Nanotechnol. 1 (2006) 173-181.
- [57] A. Nitzan, M.A. Ratner, Science (Washington, DC, U. S.) 300 (2003) 1384-1389.
- [58] W. Robinett, G.S. Snider, D.R. Stewart, J. Straznicky, R.S. Williams, Nanotechnology, IEEE Transactions on 6 (2007) 280-290.
- [59] X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris, S.M. Lindsay, Science (Washington, DC, U. S.) 294 (2001) 571-574.
- [60] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, Science (Washington, D. C.) 278 (1997) 252-254.
- [61] E.A. Weiss, M.R. Wasielewski, M.A. Ratner, Top Curr Chem 257 (2005) 103-133.
- [62] N. Spaldin, Magnetic Materials, Fundamentals and Device Applications, Cambridge University Press, 2003.
- [63] K.B. Klepper, Tynne filmer av Co_3O_4 framstilt med ALCVD, Kjemisk institutt, vol Master, Universitetet i Oslo, 2005.
- [64] O. Nilsen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, Thin Solid Films 444 (2003) 44-51.
- [65] R.J. Radel, J.M. Sullivan, J.D. Hatfield, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 21 (1982) 566-570.
- [66] O. Nilsen, C.E. Mohn, A. Kjekshus, H. Fjellvag, Journal of Applied Physics 102 (2007) 024906-024913.
- [67] O. Nilsen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, Thermochim. Acta 404 (2003) 187-192.
- [68] O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvag, L. Niinisto, A. Kjekshus, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1781-1784.
- [69] H.F.a.A.K. O. Nilsen.
- [70] K.B. Klepper, O. Nilsen, S. Francis, H. Fjellvag, Dalton Trans. 43 (2014) 3492-3500.
- [71] Y. Wu, L.-G. Qiu, W. Wang, Z.-Q. Li, T. Xu, Z.-Y. Wu, X. Jiang, Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.) 34 (2009) 263-268.

- [72] A. Abbasi, S. Tarighi, A. Badiei, *Transition Met. Chem.* (Dordrecht, Neth.) 37 (2012) 679-685.
- [73] W.L. Smith, A.D. Hobson, *Acta Crystallographica Section B* 29 (1973) 362-363.
- [74] X.-Z. Yan, L. Qin, L. Yu, L. Han, *J. Mol. Struct.* 1051 (2013) 164-168.
- [75] C.A.a.e.o.t.v. III/17G-41D, MnO₂: phase diagram, crystal structure, lattice parameters, in: U.R. O. Madelung, M. Schulz (Ed.) vol 2014, *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*, 2014.
- [76] Y. Fu, D. Sun, M. Qin, R. Huang, Z. Li, *RSC Advances* 2 (2012) 3309-3314.
- [77] F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose, J.P. Maes, *Appl. Spectrosc.* 53 (1999) 1528-1534.
- [78] G.-X. Liu, L.-F. Huang, X.-J. Kong, R.-Y. Huang, H. Xu, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1755-1760.
- [79] IPCS, CEC, Terephthalic acid (ICSC), vol 2012, International Programme on Chemical Safety, www.inchem.org, 2005.
- [80] IPCS, CEC, Hydroquinone (ICSC), vol 2012, International Programme on Chemical Safety, www.inchem.org, 2005.
- [81] E. Braude, *Determination of organic structures by physical methods*, 1955, p. 810pp.
- [82] R. Williams, *pKa Values INDEX*, vol 2014.

8 Appendiks

Tabell 5: Fysikalske egenskaper og HMS-data knyttet til forløperne som er benyttet i oppgaven [67, 79-82]. Smelte- og kokepunktene gjelder for 1 bar trykk, bortsett fra sublimeringstemperaturene for metallforløperne, som gjelder for 1mbar. pKa-verdiene tilsvarer henholdsvis første og andre deprotonering (pKa₁ og pKa₂).

Stoff	Utseende	Smelte-punkt	Kokepunkt	pKa	Risiko ved inhalering	Risiko ved hudeksponering	Risiko ved øyeeksponering
Co(thd) ₂	Lilla pulver	Sublimerer	Sublimerer ved 118 °C	-	-	-	-
Mn(thd) ₃	Svart/svakt brunt pulver	Sublimerer	Sublimerer ved 124 °C	-	-	-	-
Tereftalsyre	Hvitt, krystallinsk pulver	Sublimerer	Sublimerer ved 402 °C	3,51, 4,82	Hoste	Rødhet	Rødhet
Hydrokinon	Hvite krystaller	172 °C	287 °C	9,96	Hoste, pustevansker	Rødhet	Smerte, rødhet, diffust syn

Tabell 6: Oversikt over filmene som ble karakterisert i denne oppgaven og tilhørende deponeringsparametere. Filmene er listet i kronologisk rekkefølge. M = metallforløper, O = organisk forløper (H₂O eller O₃ i noen tilfeller).

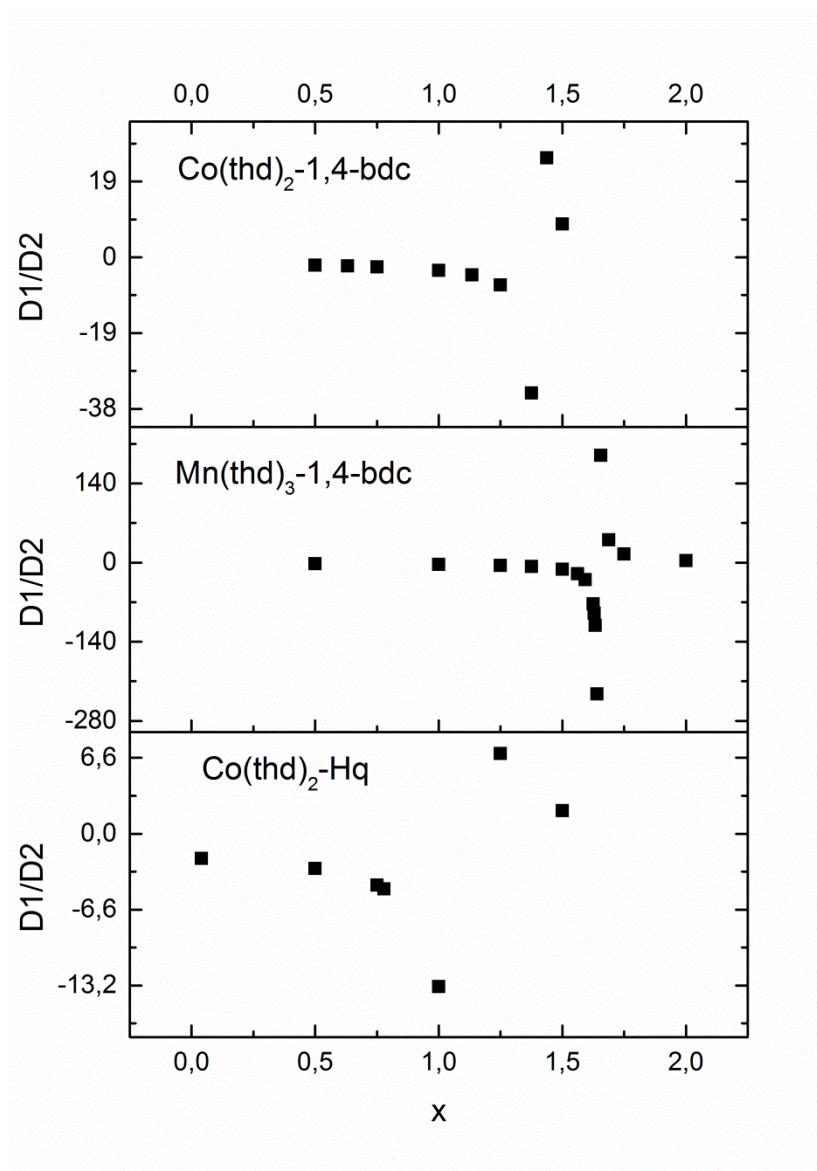
Prøve-nummer	Forløpere	Temperatur ved M (°C)	Temperatur ved O (°C)	Temperatur i reaksjonskammer (°C)	Puls M/rens M/puls O /rens O (s)	Antall sykluser
3041	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	1,5/1/3/0,5	600

3043	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	3/2/2/1	600
3044	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	275	3/2/2/1	600
3045	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	325	3/2/2/1	600
3046	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	3/2/2/1	2000
3047	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	250	3/2/2/1	600
3048	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	300	3/2/2/1	600
3049	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	350	3/2/2/1	600
3050	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	3/2/2/1	2000
3051	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	3/2/2/1	2000
3052	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	325	3/2/2/1	2000
3054	Co(thd) ₂ + O ₃	115	-	200	1,5/1/6/1,5	10000
3059	Co(thd) ₂ +	115	115	225	4/2/10/5	3000

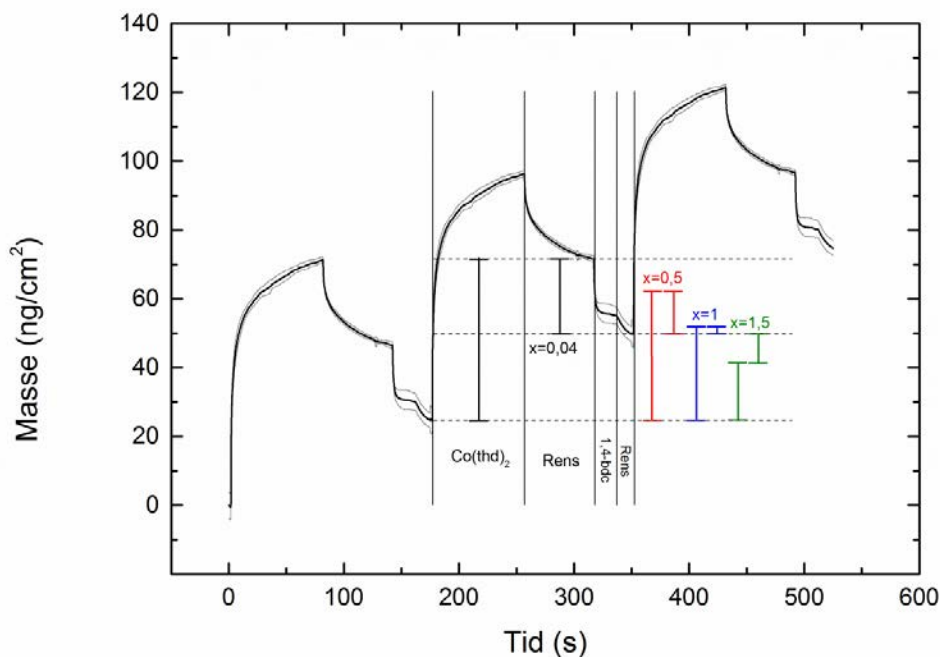
	Hq					
3064	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	225	4/2/10/5	3000
3068	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	7/1/5/1	2000
3070	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	225	3/2/2/1	2000
3071	Co(thd) ₂ + 1,4-bdc	115	200	350	3/2/2/1	3800
3077	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	300	7/1/5/1	500
3078	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	325	7/1/5/1	500
3079	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	350	7/1/5/1	500
3080	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	262	7/1/5/1	500
3081	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	7/1/5/1	500
3082	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	250	7/1/5/1	500
3083	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	275	7/1/5/1	500

3084	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	7/1/5/1	1000
3085	Mn(thd) ₃ + Hq	132	115	225	0,5/1/5/5	1000
3087	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	225	4/2/10/5	1000
3088	Mn(thd) ₃ + Hq	132	115	225	2/1/5/5	5000
3089	Mn(thd) ₃ + Hq	132	115	225	0,5/1/5/5	7000
3090	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	225	4/2/10/5	4200
3091	Mn(thd) ₃ + O ₃	132	-	225	1,5/0,1/6/3	6000
3092	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	7/1/5/1	2500
3093	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	2,5/2/10/2	1000
3094	Mn(thd) ₃ + 1,4-bdc	132	200	225	1/2/5/2	1000
3095	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	225	4/2/10/10	1500
3096	Mn(thd) ₃	132	-	225	2/1/7/4	6000

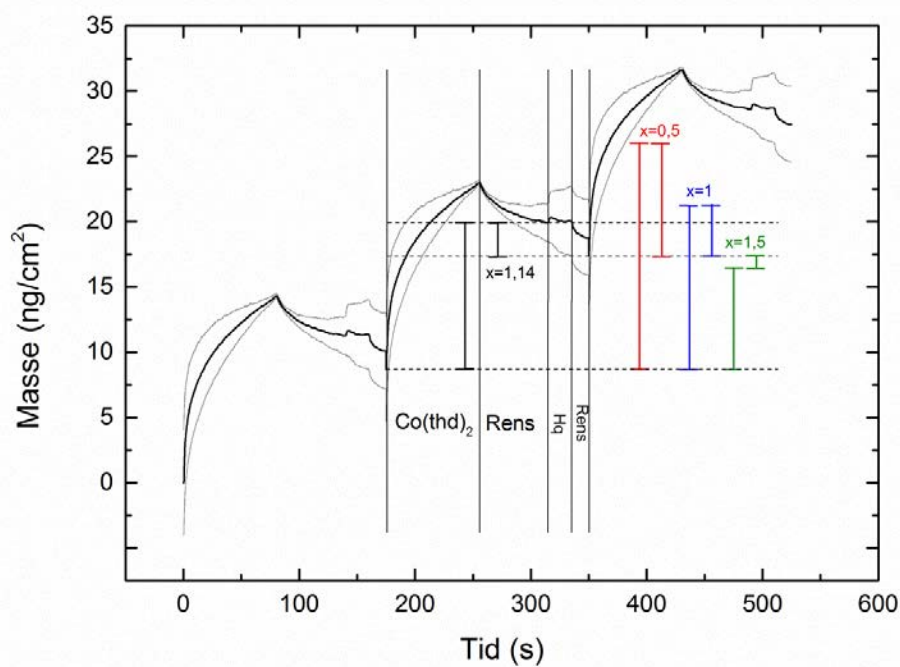
	+ H ₂ O					
3097	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	275	4/2/10/5	3000
3098	Mn(thd) ₃ + Hq	132	115	275	0,5/1/5/5	6000
3099	Co(thd) ₂ + Hq	115	115	325	4/2/10/5	3000
3100	Mn(thd) ₃ + Hq	132	115	250	0,5/1/5/5	4700



Figur 81: Forhold mellom masseendringene D1 og D2, for henholdsvis metallforløperpuls og organisk forløperpuls, som funksjon av x, antall thd-ligander som desorberer ved pulsing av metallforløperen.

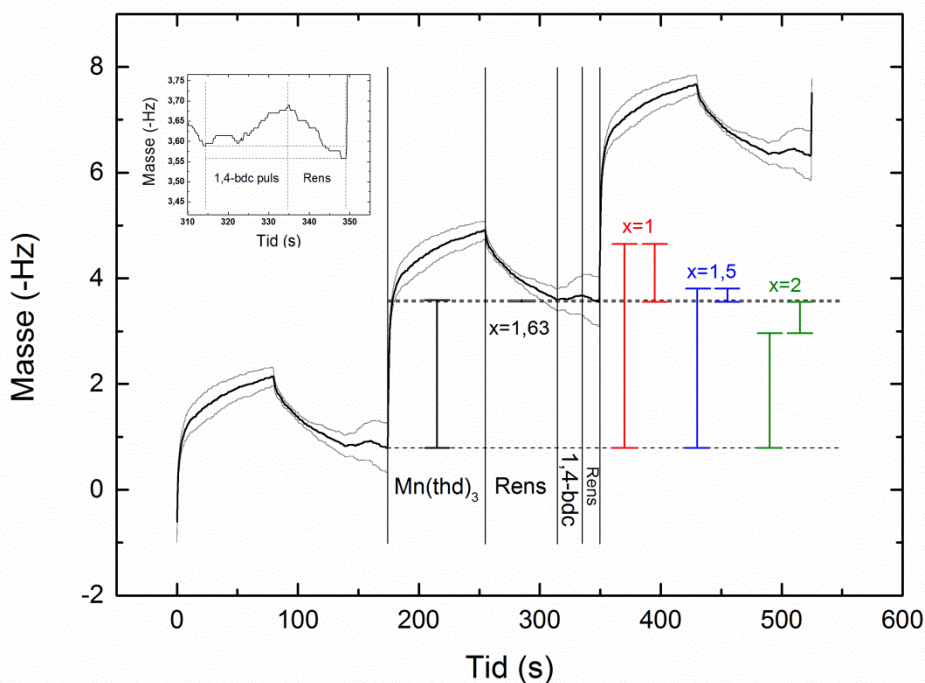


Figur 82: Alternativt eksperiment med masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Co}(\text{thd})_2 + 1,4\text{-bdc}$: $\text{Co}(\text{thd})_2/\text{rens}/1,4\text{-bdc}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 24 og 25 og x er vist i figuren.



Figur 83: Alternativt eksperiment med masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensetider i systemet $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{Hq}$: $\text{Co}(\text{thd})_2/\text{rens}/\text{Hq}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste

syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 26 og 27 og x er vist i figuren.



Figur 84: Alternativt eksperiment med masse som funksjon av tid ved 225 °C for forlengede pulse- og rensesetider i systemet $\text{Mn}(\text{thd})_3 + 1,4\text{-bdc}$: $\text{Mn}(\text{thd})_3/\text{rens}/1,4\text{-bdc}/\text{rens} = 80 \text{ s}/60 \text{ s}/20 \text{ s}/15 \text{ s}$. De tre viste syklusene er identiske og er et gjennomsnitt av 16 påfølgende sykluser. I tillegg til den målte snittverdien er det også vist et positivt og et negativt standardavvik (grå linjer). Masseendringene for tenkte reaksjonsforløp i henhold til ligning 28 og 29 og x er vist i figuren.